



**Universidade de
Aveiro
2008**

Departamento de Engenharia Mecânica

**Vítor Alberto Martins
Alves**

**Optimização do processo de revestimentos à base
de carbono de um reactor HFCVD**

Documento Provisório



**Universidade de
Aveiro
2008**

Departamento de Engenharia Mecânica

**Vítor Alberto Martins
Alves**

**Optimização do processo de revestimento à base
de carbono de um reactor HFCVD**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Gil Cabral, Professor Assistente Convidado do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e do Prof. Doutor José Grácio, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

À memória do meu Avô Alberto “Mecânico” Martins.

“A verdade, como o silêncio, existe apenas onde não estou. O silêncio existe por trás das palavras que se animam no meu interior, que se combatem, se destroem e que, nessa luta, abrem rasgões de sangue dentro de mim. Quando penso, o silêncio existe fora daquilo que penso. Quando paro de pensar e me fixo, por exemplo, nas ruínas de uma casa, há vento que agita as pedras abandonadas desse lugar, há vento que traz sons distantes e, então, o silêncio existe nos meus pensamentos. Intocado e intocável. Quando volto aos meus pensamentos, o silêncio regressa a essa casa morta. É também aí, nessa ausência de mim, que existe a verdade.”

Cemitério de Pianos,
José Luís Peixoto

o júri

Presidente

Prof. Francisco José Malheiro Queirós de Melo

Professor Associado no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria do Rosário Pimenta Correia

Professora Auxiliar no Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Eduardo Gil Simões dos Santos Cabral

Professor Auxiliar Convidado no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor José Joaquim de Almeida Grácio

Professor Catedrático no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

O concluir desta importante fase da minha vida nunca será agradecimento suficiente para quem me ensinou e proporcionou todas as condições para que pudesse ser e fazer tudo o que está ao meu alcance para ser melhor pessoa e melhor Homem, mas considero esta, uma das muitas provas que espero dar como reconhecimento do meu apreço pelos meus pais.

Foi nos bons e nos maus momentos que aprendi que a formação vai para lá das salas de aula e dos livros. Da partilha de muitos desses momentos existem algumas pessoas a quem devo muito do que sou hoje. Aqui fica a minha homenagem aos mais especiais:

Peter Amaral, Rodrigo Santos, José Augusto, Francisco Oliveira, Luís Linhares, Marco Vinagre, Tiago Marques, Carlos Rodrigues, Sérgio “Mazau” Alves, Víctor Neto, Catarina Castelo, Lisa Sousa e Tânia Resende por todos os momentos partilhados.

É com grande apreço que agradeço ao Professor José Grácio e ao Professor Gil Cabral, pela oportunidade que me proporcionaram no desenvolvimento deste trabalho, onde pude integrar-me na minha segunda família, durante muitos meses, que é a equipa de investigação do Centro de Tecnologia e Automação do departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, TEMA.

Um agradecimento muito especial à Professora Rosário Correia do departamento de Física da Universidade de Aveiro. Por todo o apoio e interesse demonstrado no meu trabalho.

Por último gostava de agradecer a todos os que contribuíram para a minha formação, e que me fizeram alcançar este patamar.

palavras-chave

Filamento Quente, Diamante, Deposição Química em Fase de Vapor, Taxa de Crescimento, Nucleação.

Resumo

Este trabalho visa a caracterização e optimização das condições de deposição química em fase de vapor de filmes de diamante pelo processo de filamento quente através do estudo da influência de variáveis operatórias e condições do substrato.

A primeira fase deste trabalho é dedicada ao estudo e caracterização de um reactor novo de HFCVD. São estudadas as propriedades e variáveis envolvidas durante o processo de deposição em fase de vapor por filamento quente e são implementadas soluções de instrumentação para um registo o mais exacto possível.

A segunda fase deste trabalho tem como objectivo fazer o estudo do crescimento de diamante em substratos de WC-Co, com diferentes parâmetros de crescimento, nomeadamente a pressão, temperatura do substrato e mistura gasosa. Os filmes crescidos foram, depois, analisados recorrendo a técnicas de microscopia electrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia Raman.

Keywords

Hot Filament, Chemical Deposition on the Vapour Phase, Growth Rate, Nucleation, Homogeneity, Morphology

Abstract

This work serves the purpose of characterization and optimization, of a hot filament chemical vapor deposition reactor, for the deposition of diamond films. The study will be based on the variation of the conditions of the process.

The first phase of this work is dedicated to the study and characterization of the behavior of a new HFCVD reactor. The properties and the variables evolved during the process of deposition will be studied.

The objective of the second phase of this work, is the study of the influence of the variables of deposition in the morphology of deposited films.

Índice

Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos e Abreviações	ix
Introdução.....	xi
Capítulo I.....	1
1. Revisão Bibliográfica	1
1.1. O diamante.....	1
1.2. Diamond-Like-Carbon.....	3
1.3. Descrição de filmes de diamante.....	4
1.4. O processo de CVD	5
1.5. Processo CVD por Filamento Quente	6
1.6. Crescimento de Filmes de Diamante.....	11
1.7. Nucleação da Superfície do Substrato	15
1.8. Preparação de Superfícies.....	17
1.9. Variáveis Operatórias	18
1.9.1. Temperatura do Substrato.....	18
1.9.2. Pressão do Reactor.....	19
1.9.3. Composição da atmosfera gasosa	22
1.9.4. Distância dos filamentos ao substrato.....	22
1.10. Metal Duro	25
Capítulo 2.....	27
2. Estudo das propriedades de filmes.....	27
2.1. Microscopia electrónica de varrimento de electrões (SEM).....	27
2.2. Espectroscopia Raman.....	29
2.3. Reactor HFCVD.....	31
2.4. Preparação das amostras.....	33
2.4.1. Ataque químico	34
2.4.2. Seeding	35
Capítulo 3.....	39
3. Caracterização do comportamento do reactor HFCVD.....	39
3.1.1. Controlo da temperatura dos filamentos através da potência.....	39
3.1.2. Comportamento dos filamentos para temperaturas fixas do substrato	41
3.2. Caracterização morfológica de filmes HFCVD.....	45
3.2.1. Espectroscopia de Raman	46
3.2.1.1. Espectros Raman para as amostras obtidas a 700 °C	46
3.2.1.2. Espectros Raman para as amostras obtidas a 750°C	49
3.2.1.3. Espectros Raman para as amostras obtidas a 800°C	54
3.2.1.4. Proporção e qualidade do diamante.....	59
3.2.2. Caracterização morfológica das amostras através de microscopia electrónica ..	61
3.2.2.1. Morfologia de filmes de diamante obtidos a 700°C	61
3.2.2.2. Imagens de filmes de diamante obtidos a 750°C	62
3.2.2.3. Imagens de filmes de diamante obtidos a 800°C	64
3.2.3. Taxas de crescimento.....	66

3.2.4. Homogeneidade do Revestimento.....	70
4. Conclusões gerais.....	73
4.1. Trabalhos Futuros	73
Referências e Bibliografia	75

Lista de Figuras

Figura 1 – Três alotrópos de carbono, (a) diamante, (b) grafite e (c) amorfo	1
Figura 2 – Diagrama de fases do carbono. A região sombreada representa regiões onde uma fase é metaestável para que as duas fases coexistam	2
Figura 3 – Diagrama esquemático do processo físico e químico de HFCVD	6
Figura 4 – Resistência eléctrica de um filamento de tântalo a 2500°C, 30 torr e diferentes concentrações de CH ₄	8
Figura 5 - Foto S.E.M. de um filamento carburado a 1% de CH ₄ durante 10 minutos. O núcleo é tântalo puro, e as camadas seguintes são compostas por carboneto de tântalo .	8
Figura 6 – Configurações de arrays de filamentos em reactores HFCVD, (a) horizontal, (b) vertical, (c) planos verticais paralelos .	10
Figura 7 – Influência da temperatura do filamento e da pressão dentro do reactor na formação de hidrogénio atómico	12
Figura 8 – Qualidade(difusão de carbono na microestrutura/adição de carbono) de um filme depositado por CVD assistido por descarga de arco (a) e HFCVD (b) em função da temperatura do substrato a partir do modelo de Butler and Woodin	13
Figura 9 – Geometria dos cristais para diferentes valores do parâmetro de crescimento, α_g . A seta indica o maior diâmetro, ou seja, a direcção mais rápida de crescimento	15
Figura 10 – Crescimento de um filme de diamante desde a fase de nucleação de pequenos monocristais até ao crescimento de um filme contínuo	16
Figura 11 – Imagens SEM de filmes depositados a 850°C e 1% de CH ₄ para várias pressões: (a) 1 torr, (b) 1.9 torr, (c) 3.7 torr, (d) 7.5 torr, (e) 21 torr, (f) 30 torr e (g) 37.5 torr .	20
Figura 12 – Imagens SEM de filmes depositados a 840 °C e 1% CH ₄ /H ₂ a a) 2.25, b) 15 e c) 37.5 torr	21
Figura 13 - Distribuição de temperaturas na direcção radial da secção transversal dos filamentos (diâmetro de 1 mm) para diferentes distancias entre filamentos e substratos .	23
Figura 14 - Distribuição de temperaturas para na direcção radial da secção transversal dos filamentos a uma distancia entre filamentos e substrato de 7mm e vários diâmetros dos filamentos	24
Figura 15 – Esquematização dos gradientes microestruturais do metal duro.....	26
Figura 16 – Esquematização da emissão de um feixe electrões através de uma fonte, sendo emitidos de forma dispersa ao atingir a amostra sendo depois detectados e processados de forma a serem visualizados .	28

Figura 17 – Foto do reactor HFCVD usado e todo o equipamento associado ao controlo e monitorização.	32
Figura 18 – Esquema de montagem do sistema HFCVD.	33
Figura 19 – Fotografias SEM da superfície de amostras de WC-Co a) com ataque químico de Murakami durante 7 min e b) com ataque químico de Murakami e Ácido Nítrico durante 10 s.	35
Figura 20 – Fotos SEM das amostras sujeitas a seeding com a) diamante natural suspenso, b) diamante sintético suspenso, c) diamante natural no fundo e d) diamante sintético no fundo.	36
Figura 21 – Gráfico conjunto ilustrativo do comportamento da temperatura média dos filamentos para a gama de potências aplicadas ao longo da pressão.	40
Figura 22 – Imagem SEM de um filamento usado para uma potência de 180W, pressão de 25 torr e uma concentração de a) 0.25, b) 0.5 e c) 1% CH ₄ /H ₂	41
Figura 23 – Imagem SEM de uma amostra de metal duro com um depósito de diamante efectuado à temperatura de 850°C, 1% CH ₄ /H ₂ , e 15 torr.	42
Figura 24 – Influência quantidade de metano na mistura gasosa ao longo da pressão na potência necessária por filamento para manter o substrato à temperatura constante de 700 °C para as concentrações de 0.25, 0.5 e 1% de CH ₄ /H ₂	43
Figura 25 – Influência quantidade de metano na mistura gasosa ao longo da pressão na potência necessária por filamento para manter o substrato à temperatura constante de 750 °C para as concentrações de 0.25, 0.5 e 1% de CH ₄ /H ₂	44
Figura 26 – Influência quantidade de metano na mistura gasosa ao longo da pressão na potência necessária por filamento para manter o substrato à temperatura constante de 800 °C para as concentrações de 0.25, 0.5 e 1% de CH ₄ /H ₂	45
Figura 27 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 700 °C, para uma concentração de 0.5% CH ₄ /H ₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr.	47
Figura 28 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 700 °C, para uma concentração de 1% CH ₄ /H ₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr	48
Figura 29 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 750 °C, para uma concentração de 0.25% CH ₄ /H ₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr	50
Figura 30 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 750 °C, para uma concentração de 0.5% CH ₄ /H ₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr	51
Figura 31 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 750 °C, para uma concentração de 1% CH ₄ /H ₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr	53
Figura 32 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 800 °C, para uma concentração de 0.25% CH ₄ /H ₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr	55

Figura 33 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 800 °C, para uma concentração de 0.5% CH ₄ /H ₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr	56
Figura 34 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 800 °C, para uma concentração de 1% CH ₄ /H ₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr	58
Figura 35 – Proporção de diamante presente nos filmes depositados nas várias condições.	59
Figura 36 – Largura das bandas a meia altura dos filmes depositados.	60
Figura 37 – Imagens SEM para as amostras depositadas a 700 °C, 1%CH ₄ /H ₂ e pressão de a) 5, b) 15 e c) 55 torr.	62
Figura 38 – Imagens SEM das amostras depositadas a 750 °C para a concentração de 0.5% a a) 5, c) 15, e) 55 torr e para a concentração de 1% CH ₄ /H ₂ a b) 5, d) 15, f) 55 torr.	63
Figura 39 – Imagens SEM das amostras a 800°C para 1% CH ₄ /H ₂ a a) 5, b) 5, c) 15, d) 25, e) 35 e f) 55 torr.	65
Figura 40 – Imagem da secção transversal a) e do filme b) da amostra depositada a 750 °C, 15 torr e 0.5% CH ₄ /H ₂ .	68
Figura 41 – Gráfico representativo da evolução da taxa de crescimento para as condições estudadas.	69
Figura 42 – esquema dos pontos da amostra analisados pela técnica Raman para o estudo da homogeneidade de revestimento.	70
Figura 43 – Espectros Raman para o estudo de homogeneidade nos 5 pontos da amostra considerados	71
Figura 44 – Ilustração gráfica da pureza (FWHW) dos cristais de diamante e a sua proporção relativa às fases amorfas presentes na amostra	72

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades de materiais usados em aplicações electrónicas e ópticas comparativamente com o diamante	3
Tabela 2 – Propriedades de materiais utilizados como filamentos em reactores	7
Tabela 3 – Tabela resumo das frequências Raman associadas a fases de carbono	30
Tabela 4 – Tabela resumo do procedimento para o ataque químico efectuado nas amostras.	34
Tabela 5 – Resumo das condições dos vários tipos de <i>seeding</i> propostos e das condições de fase de crescimento.....	36
Tabela 6 – Tabela resumo dos valores considerados no estudo da temperatura dos filamentos.	39
Tabela 7 – Tabela resumo das gamas de valores estudados para o estudo da potência por filamento necessária para manter a temperatura do substrato constante.	42
Tabela 8 – Variáveis usadas em amostras para o estudo da taxa de crescimento de filmes de diamante.	67

Lista de Símbolos e Abreviações

T_{subs} – Temperatura do substrato

T_{filam} – Temperatura dos filamentos

h_{filam} – distancia entre os filamentos e o substrato

CCVD – CVD convencional

HP-HT – High Pressure – High Temperature

CVD – Chemical Vapour Deposition

HFCVD – Hot Filament Chemical Vapour Deposition

PACVD – Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition

RFCVD – Radio Frequency Chemical Vapour Deposition

LACVD – Laser Chemical Vapour Deposition

DLC – Diamond Like Carbon

CH_4 – Metano

CH_3^* – Radicais de Metilo

H_2 – Hidrogénio

H^* – Hidrogénio Atómico

sp^3 – Estrutura do diamante

sp^2 – Estrutura da grafite

G – Taxa de crescimento do diamante

FWHW – Largura a meia altura

C_d – Proporção de diamante

Introdução

Os relatos do uso do diamante, com fins industriais, datam o segundo século A.C. na china. Todavia foi na década de 50 que se veio a verificar o desenvolvimento de dois métodos, particularmente indicados para a síntese de diamante.

O primeiro, e mais parecido com o que existe na natureza, é o método de altas pressões e altas temperaturas (HP-HT). O segundo método, consiste na deposição química a partir da fase de vapor (CVD) processando-se a baixas pressões.

O primeiro relato que se conhece, da produção de diamante sintético, data de 1952, altura em que William Eversole da Union Carbide, produziu diamante pelo processo de baixas pressões (CVD) [1]. Em 1955, também a General Electric Company (GEC) conseguiu produzir diamante sintético mas segundo o método HP-HT [1].

Inicialmente, tanto o processo HP-HT, como o de baixas pressões, serviam apenas, para fazer crescer grãos sobre grãos pré-existent de diamante ou a partir de um material, à base de carbono que não fosse diamante [1]. Nos anos de investigação que se seguiram, veio a obter-se um progressivo conhecimento e uma maior experiência sobre as técnicas de crescimento do grão de diamante, e entrou-se numa era onde se consegue produzir filmes de diamante sobre numa grande variedade de materiais normalmente designados de substratos [2]-[4].

Os dois métodos apresentados, são distintos entre si, na medida em que, o método HP-HT, precisa de trabalhar com pressões da ordem de 4×10^6 torr, e temperaturas iguais ou superiores a 1400 °C, enquanto que o método CVD, trabalha com pressões sub-atmosféricas da ordem de 30 torr e temperaturas da ordem de 1000 °C [1].

A razão do sucesso deste tipo de revestimento, deve-se às propriedades únicas do diamante, como a elevada dureza, e a elevada condutividade térmica. Estas e outras propriedades, fazem com que este tipo de revestimentos, seja muito atractivo para um grande leque de aplicações, como por exemplo: os revestimentos de protecção, de anti oxidação, aplicações térmicas e aplicações ópticas. Contudo, este tipo de revestimento implica custos elevados, o que pode limitar o seu uso comercial a aplicações muito específicas. Por esta razão tem sido, bastante investigação, no sentido de otimizar todas as

vertentes do processo, quer ao nível dos equipamentos, quer ao nível dos materiais. Na última década, a pesquisa foi orientada e incidiu no sentido de conhecer a química e física do processo, o que veio a permitir a sua optimização, fazendo os revestimentos de diamante entrar na era do nanodiamante (NCD) [5].

O processo de CVD é amplamente usado na indústria devido à versatilidade, que apresenta na deposição de uma grande variedade de elementos e compostos com um alto grau de pureza permitindo deposições de filmes de espessura uniforme e baixa porosidade, mesmo em substratos de formas complicadas. Uma das áreas com grande aplicação do processo de CVD, são as aplicações de óptica e micro electrónica, onde os revestimentos funcionam como camadas de isolamento, barreiras à oxidação, películas policristalinas para fins ópticos e electrónicos (silício), etc... Estas técnicas são ainda usadas para revestimentos protectores, para uma variedade de ambientes operatórios, onde é necessária protecção contra o desgaste, erosão e oxidação a alta temperatura [7]. Devido à biocompatibilidade do carbono (C), estes revestimentos tem sido usados mais recentemente na área da biomecânica [8].

De modo a saber em que medida as condições de deposição influenciam o crescimento de filmes de diamante, foram consideradas gamas de valores para a pressão, temperatura e concentração de gases. A análise aos filmes, através de técnicas de caracterização, permitirá conhecer as condições ideais de crescimento, e parâmetros importantes como o tamanho de grão e a taxa de crescimento. Estes permitem, que no futuro, e para diversas aplicações, se possa estimar a espessura e rugosidade do filme.

Capítulo I

Neste capítulo vai-se fazer uma breve exposição das propriedades e formação do diamante, uma das duas fases importantes no processo de CVD. De seguida são expostas as propriedades e variáveis do processo de deposição em fase de vapor pelo processo de filamento quente e como estas influenciam a criação de filmes de diamante. A última parte deste capítulo é dedicada à instrumentação do reactor.

1.1. O diamante

O diamante é um cristal transparente com uma estrutura tetraédrica (Figura 1 a)) de átomos de carbono que cristaliza sob a forma de uma estrutura cúbica de face centrada normalmente designada por sp^3 . Um outro alotrópo do carbono é a grafite que cristaliza numa estrutura hexagonal (Figura 1 b)) normalmente designada por sp^2 . A última das fases muito comum quando se fala de processos de deposição a partir da fase gasosa é a estrutura mais desordenada (Figura 1 c)), amorfa, caracterizada por orbitais sp .

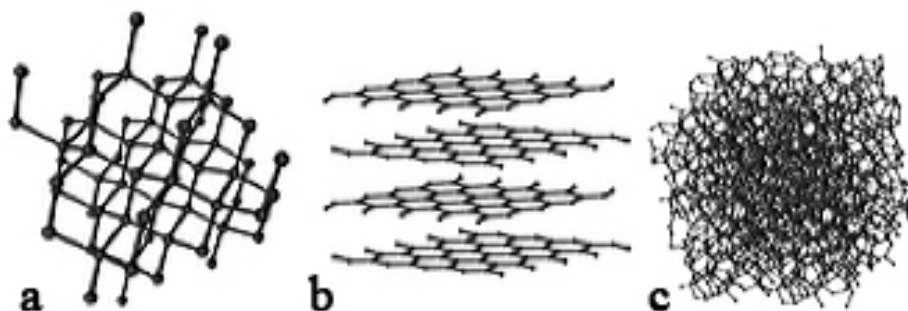


Figura 1 – Três alotrópos de carbono, (a) diamante, (b) grafite e (c) amorfo [9].

A formação de diamantes requer altas pressões e temperaturas, sendo estes formados de maneira natural, entre 100 a 200 km abaixo da superfície terrestre onde existem temperaturas de 900 até 1300 °C, e pressões entre 340 e 450 torr. À superfície e para condições ambientes (1 atm e 25 °C) o diamante é metaestável, ou seja, não se transforma em grafite, a forma mais estável do carbono, porque a transformação é muito lenta.

As temperaturas e pressões às quais as várias fases do carbono são estáveis estão representadas no diagrama de equilíbrio representado na Figura 2.

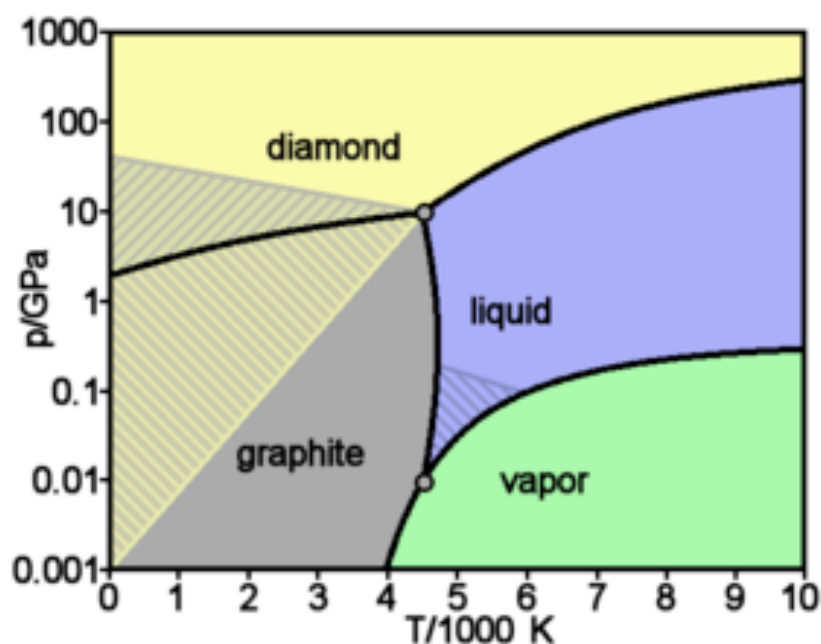


Figura 2 – Diagrama de fases do carbono. A região sombreada representa regiões onde uma fase é metaestável para que as duas fases coexistam [9].

Os diamantes foram adaptados para muitos usos devido às suas ótimas características físicas, químicas e ópticas. Nas aplicações mecânicas é valorizado sobretudo pela sua extrema dureza, alta condutividade térmica, alto ponto de fusão e o seu baixo coeficiente de atrito. Já ao nível das aplicações ópticas é valorizado o baixo índice de refração e enquanto que para aplicações electrónicas é valorizada a sua alta resistência eléctrica. Na Tabela 1 pode ver-se a comparação entre as propriedades do diamante natural, do diamante policristalino (pó e um filme obtido por CVD), materiais muito usados em aplicações ópticas (quartzo) e materiais associados a aplicações electrónicas (Silício).

Tabela 1 – Propriedades de materiais usados em aplicações electrónicas e ópticas comparativamente com o diamante [10]-[12].

Material Propried.	Filme de diamante (CVD)	Diamante policristalino (pó)	Diamante natural	Quartzo fundido	Sílicio (Si)
Densidade [g/cc]	2.65	3-4	3.51	2.2	2.329
Microdureza Knoop	65	64	56-102	-	1.13
Microdureza Vickers	29.0-118	25-98	88-147	-	-
Módulo de elasticidade [GPa]	536-1035	749-953	700-1200	70-78	112.4
Condutividade térmica [W/m-K]	-	1200-1800	2000	1.40-2	124
Ponto de fusão [°C]	-	-	4027	1715	1412
Índice de refracção	-	-	2.419	1.46	3.49

1.2. Diamond-Like-Carbon

Numa deposição por filamento quente é frequente encontrar-se mais do que uma forma de carbono, no entanto as mais comuns são o carbono sp^2 (grafite), o carbono sp^3 (diamante) e uma espécie de carbono designado de “Diamond-Like-Carbon” (DLC).

O DLC é muitas vezes referido como carbono amorfo uma vez que se inclui nas muitas estruturas de carbono que não se identificam de uma forma cristalina como o diamante ou a grafite. A característica comum a todos estes tipos de estrutura é a de não apresentarem uma linha de ordenação cristalina com alguma periodicidade e extensão, pelo que usualmente se tende a considerar haver apenas uma ordem de curto alcance e daí o nome de “diamond-like-carbon”. Este tipo de estruturas são usualmente constituídas por um agrupamento de duas formas de hibridização mais comuns do carbono, o sp^2 e o sp^3 . Por vezes é igualmente aceite que a forma sp estará também presente nestes agregados de carbono amorfo. As propriedades evidenciadas por estas formas de agregação e

estruturação de carbono, serão tão mais parecidas com as do diamante ou com as da grafite, conforme as proporções de ligações de sp^3 e sp^2 que apresentam respectivamente.

O material, que incorpora ligações sp^3 , confere propriedades muito semelhantes às de filmes dominados pela presença de diamante, assim, este tem sido usado em aplicações onde determinadas propriedades únicas do diamante não são necessárias [13]-[15].

1.3. Descrição de filmes de diamante

Os filmes de diamante obtidos a partir da fase de vapor caracterizam-se por serem uma película de diamante cuja espessura pode variar entre o micra até alguns décimos de milímetro. Estes, são aplicados desde superfícies de alguns milímetros quadrados como chips de silício ou pastilhas de corte por arranque de apara, até superfícies que podem atingir os 100 cm^2 , nos melhores sistemas de crescimento. Na prática, um filme de diamante é um material policristalino, obtido pela sucessiva nucleação de diamante e o seu crescimento livre nas várias direcções possíveis. Como resultado, os núcleos originais de diamantes compostos por alguns átomos de carbono dispostos tetraedricamente, coalescem até formarem um filme policristalino.

Quanto à sua aplicação tecnológica, existem alguns requisitos que ao longo dos anos foram sendo preenchidos, de entre os quais destacamos:

- Forma do material: com o desenvolvimento de novos reactores de filamento quente com arrays que permitem revestimentos nas três dimensões, emerge a possibilidade de revestir formas complexas e forma uniforme;
- Qualidade: os filmes obtidos por este processo possuem boa pureza, característica que pode ser comprovada através de métodos de caracterização não destrutivos como Raman ou raios-X. Este será um dos parâmetros de estudo deste trabalho;
- Taxa de deposição: a quantidade de material depositado depende de quase todas as variáveis deste processo, mas através da caracterização do reactor em uso é possível estimar parâmetros como a espessura final do filme, o tamanho do grão e até a percentagem de diamante e grafite no filme. Esta também será uma característica de estudo essencial neste trabalho uma vez que num processo

industrial importa diminuir o tempo de operação que é preciso resultando na necessidade de usar altas taxas de deposição sem comprometer a qualidade do filme.

Para identificar a presença de um filme de diamante devem-se verificar cumulativamente as seguintes condições:

- Uma morfologia do depósito, distinguível por microscopia electrónica;
- Uma única fase de estrutura cristalina identificada por técnicas de difracção, tais como raios-X ou difracção de electrões;
- Um espectro Raman típico de diamante, ou seja, com uma linha estreita em torno dos 1332 cm^{-1} .

1.4. O processo de CVD

O processo de deposição por CVD pode ser definido como o processo no qual os reagentes químicos gasosos são transportados para a câmara do reactor e activados usando uma das seguintes tecnologias:

- i) CVD assistida por plasma (PACVD);
- ii) CVD assistida por rádio frequência (RFCVD);
- iii) CVD por filamento quente (HFCVD),
- iv) CVD assistida por laser (LACVD);
- v) CVD assistida por descarga de arco (“Arc Discharge Jet”);
- vi) CVD assistida por descarga de corrente contínua (“d.c. Discharge”).

A activação da mistura gasosa, provoca a fragmentação das moléculas em radicais e átomos reactivos, a criação de iões e o aquecimento do gás que atinge temperaturas elevadas. Fora da zona de activação, os fragmentos reactivos continuam a misturar-se e ocorrer reacções químicas próximas da superfície do substrato. Se ocorrer reacção à

superfície, e se todas as condições forem propícias, um dos processos possível é o crescimento de diamante dando origem a um filme policristalino [5],[16]. Na Figura 3 está um diagrama dos processos físicos e químicos num processo de CVD com activação térmica de filamento quente (HFCVD). O filamento inicia a reacção ao dissociar as moléculas de hidrogénio molecular (H_2) em hidrogénio atómico (H^*).

Havendo quantidade suficiente de H^* , o metano (CH_4) será decomposto em radicais de metilo (CH_3).

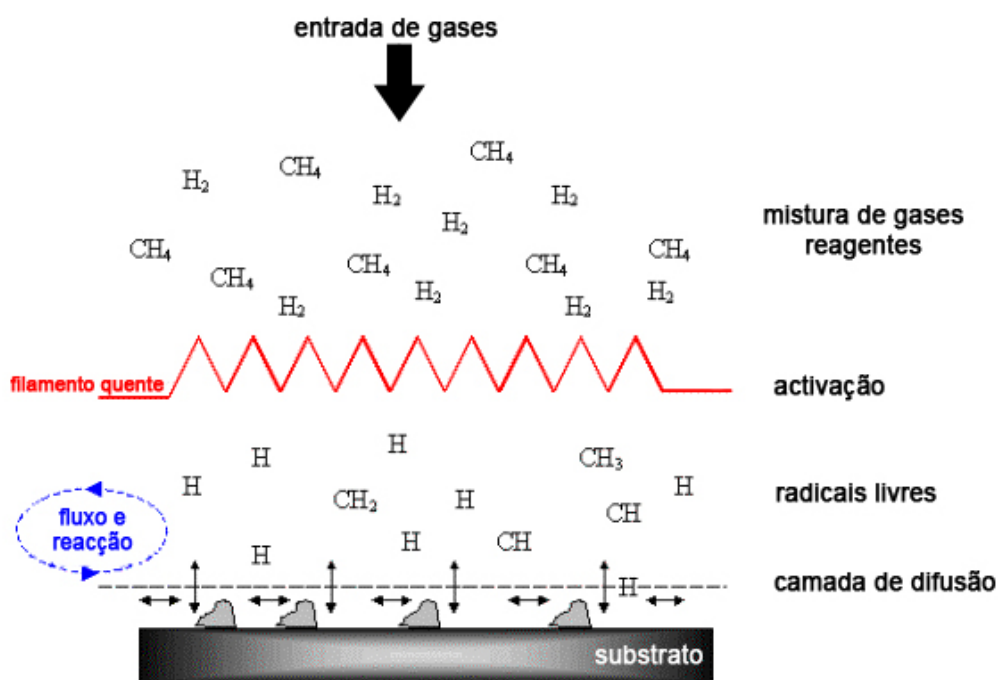


Figura 3 – Diagrama esquemático do processo físico e químico de HFCVD [16].

Todos os processos de CVD tem em comum um estágio de grande energia de activação da fase gasosa. No caso de deposição de diamante este estágio tem normalmente duas intenções, a dissociação de hidrocarbonetos moleculares em fragmentos de modo a reagirem com a superfície de deposição, e a dissociação do hidrogénio molecular de modo a criar uma elevada de concentração de átomos de H^* na fase gasosa.

1.5. Processo CVD por Filamento Quente

Neste método a activação do gás é feita por um filamento que é aquecido a temperaturas que variam entre 1800 e 2500 °C dando assim início a uma série de reacções que culminam

na formação de um depósito sólido de carbono na forma sp^3 num substrato. Inicialmente os filamentos usados eram de tungsténio (W), mas devido à sua grande deformação na fase de carburação, e consequente instabilidade do processo de deposição, passou-se a usar filamentos de tântalo (Ta) [17]. Face aos filamentos de tungsténio têm como vantagem a baixa deformação, uma vida prolongada [18] e a possibilidade de operar a temperaturas mais altas devido ao ponto de fusão do carboneto de tântalo (TaC, 3880°C) ser mais elevado que o ponto de fusão do carboneto de tungsténio (WC, 2800°C) [11],[19], conseguindo-se assim maiores taxas de deposição. Na Tabela 2 [22]-[23] encontram-se as propriedades dos materiais mais utilizados como filamentos em reactores de HFCVD. Apesar de não serem tão comuns como os de tântalo os filamentos de rénio (Re) têm a vantagem de não formar carbonetos ficando intactos depois de uma deposição permitindo a sua reutilização, contudo este tipo de filamento é bastante dispendioso.

Tabela 2 – Propriedades de materiais utilizados como filamentos em reactores [22]-[23].

Propriedades	W	Ta	Re
Densidade [$g \cdot cm^{-3}$]	19,25	16,65	21,02
Ponto de fusão [$^{\circ}C$]	3422	3017	3186
Resistividade Eléctrica [$m\Omega \cdot cm$]	5	13	18
Condutibilidade Térmica a 300K [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]	170	57,5	48
Expansão Térmica a 25°C [$\mu m \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]	4,5	6,3	6.2
Modulo Young [GPa]	411	186	463

O comportamento do filamento é essencial nos ensaios experimentais para que os resultados sejam reproduzíveis, assim interessa compreender as variações existentes ao longo do tempo para as diferentes condições de crescimento de filmes. Takahiro Tsutsumoto [24] descreveu o comportamento da resistência eléctrica de um filamento de tântalo para uma dada concentração de CH_4 , uma temperatura fixa dos filamentos e uma pressão constante ao longo do tempo. Como podemos ver na Figura 4 a resistência de um filamento para condições fixas estabiliza ao fim de pelo menos três horas não se verificando grandes variações a partir da primeira hora e meia [24] o que significa que para garantir a reprodutibilidade dos resultados os ensaios deve ter um estágio de estabilização.

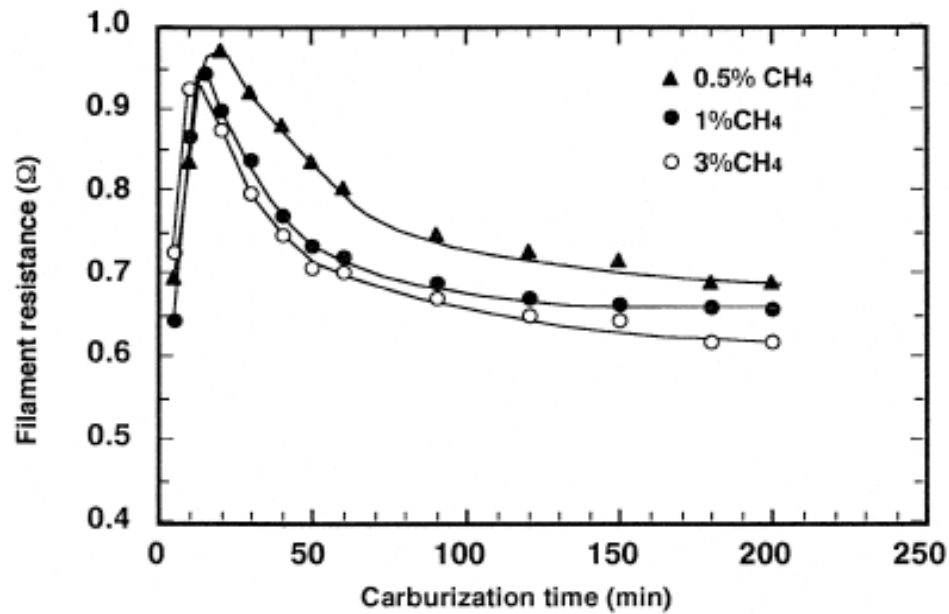


Figura 4 – Resistência eléctrica de um filamento de tântalo a 2500°C, 30 torr e diferentes concentrações de CH₄ [24].

O tempo de estabilização é na verdade o tempo que é preciso para que se atinja o limite de difusão de carbono na rede intersticial do filamento de tântalo, dando assim origem ao carboneto de tântalo (Ta_xC) como se pode observar na Figura 5.

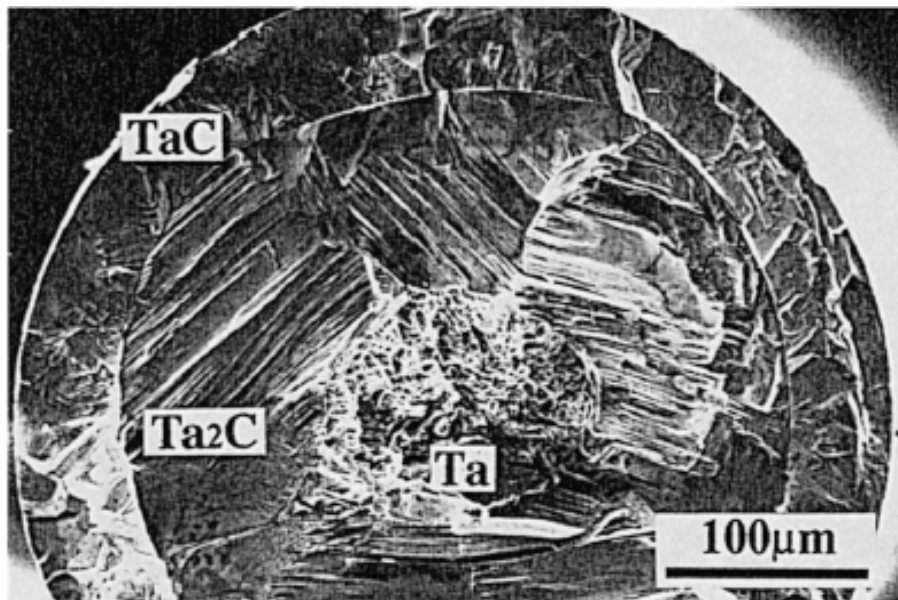


Figura 5 - Foto S.E.M. de um filamento carburado a 1% de CH₄ durante 10 minutos. O núcleo é tântalo puro, e as camadas seguintes são compostas por carboneto de tântalo [24].

A taxa de difusão, D , do carbono na rede intersticial do filamento de tântalo depende fortemente do coeficiente de difusão, e segundo a equação de Arrhenius [25] este depende exponencialmente da temperatura:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad \text{eq. 1}$$

onde D_0 é a constante de proporcionalidade, independente da temperatura na gama de valores em que a equação é válida e Q é a energia de activação para que ocorra difusão.

A duração da carburação, ou seja o processo $\text{Ta} \rightarrow \text{Ta}_2\text{C} \rightarrow (\text{Ta}_2\text{C} + \text{TaC}) \rightarrow \text{TaC}$ diminui com o aumento da temperatura do filamento e/ou da concentração de metano. Por exemplo, a carburação completa diminui de ~60 para 1 h com o aumento da temperatura de 2200 para 2500°C de um filamento de tântalo numa atmosfera gasosa com uma concentração de 0.5% de CH_4 [27].

Como já foi referido os átomos de hidrogénio tem um papel muito importante no processo CVD, mas estes são cruciais na cinética do processo de HFCVD onde as moléculas de hidrogénio (H_2) são dissociadas em hidrogénio atómico (H^*) no filamento quente. Este pode ser dissociado de duas maneiras, de forma catalítica o que implica o contacto com a superfície do filamento e/ou termicamente, ou seja nas zonas próximas do filamento onde existem temperaturas elevadas.

Segundo D.M. Li *et al.* [28] o diamante não cresce com filamentos que tenham carbono na forma de grafite à superfície o que o levou à conclusão que o meio pelo qual é produzido a grande parte do hidrogénio atómico é o processo catalítico, ou seja, a quantidade de hidrogénio dissociado à superfície do filamento diminui drasticamente com o aumento da quantidade de carbono depositado na superfície do filamento, fenómeno conhecido como “filament poisoning” [29].

Em reactores com grandes áreas de deposição utilizam-se arrays de filamentos que podem ser dispostos horizontalmente ou verticalmente de modo a otimizar o fluxo de gás activado pelos filamentos à volta de uma superfície que pode ser plana ou cilíndrica, por exemplo uma broca. Alguns exemplos de soluções adoptadas para configurações de arrays, e que demonstram a versatilidade deste processo, podem ser observadas na Figura 6.

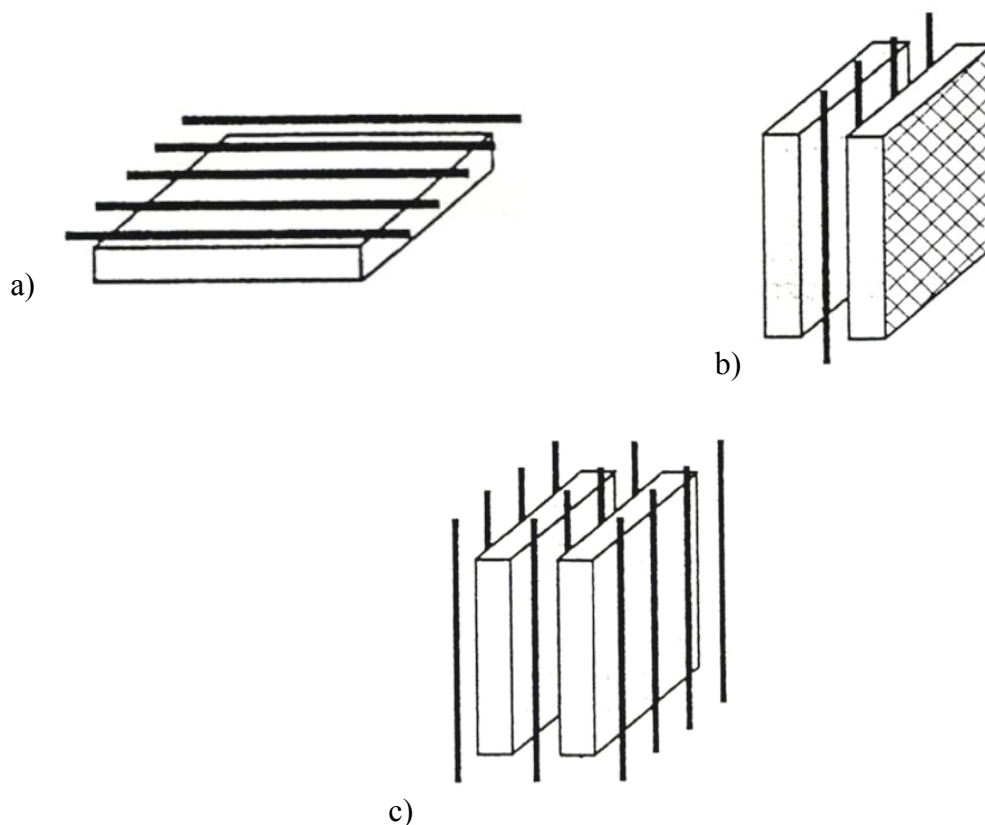


Figura 6 – Configurações de arrays de filamentos em reatores HFCVD, (a) horizontal, (b) vertical, (c) planos verticais paralelos [30]-[31].

No processo de HFCVD o filamento é usado normalmente entre 1800°C e 2300°C e concentrações de metano de 1%. De modo a aumentar o crescimento dos filmes começou-se a usar concentrações de metano mais altas tendo-se verificado que para a gama de temperaturas apresentada surgia o efeito de “filament poisoning” e a consequente deterioração da pureza cristalina dos filmes depositados, aumentando a presença das fases amorfas de carbono. De modo obter filmes de boa qualidade foram feitas experiências que revelaram que abaixo de 1500°C não é observado crescimento de diamante [32] e que para temperaturas superiores a 2500°C evita-se o efeito de “filament poisoning” conseguindo filmes de boa qualidade com altas concentrações de metano, [27],[33] no entanto as temperaturas elevadas devem ser evitadas de modo a evitar a vaporização do filamento para o substrato, fenómeno que ocorre quando são atingidas temperaturas próximas da temperatura de fusão do filamento e que inibem as reacções de crescimento dos cristais de diamante além de contribuírem negativamente na pureza da amostra.

1.6. Crescimento de Filmes de Diamante

As reacções do hidrogénio atómico são um factor dominante na química da superfície do substrato pelo processo HFCVD. À superfície do substrato o hidrogénio atómico controla a química do gás em fase de vapor, a natureza das espécies reactivas que chegam à superfície mas principalmente determina os locais da superfície onde ainda pode haver reacção. Além da importância como catalisador de reacções à superfície a recombinação do hidrogénio à superfície é uma importante fonte de energia do sistema [34]-[35] sendo ainda responsável pela eliminação da grafite durante o crescimento do diamante, uma vez que a cinética da reacção química entre o H^* e a estrutura sp^2 do carbono (grafite) é cerca de 500 vezes mais rápida do que a reacção entre o H^* e a estrutura sp^3 (diamante) [36].

Segundo a equipa de investigadores de Standford [37], o mecanismo do crescimento de diamante CVD é um processo cíclico e pode ser descrito pelas seguintes reacções:

- a) Carburação da superfície;
- b) A deposição de carbono altamente desordenado por cima da superfície carburada;
- c) A remoção, via “etching”, de carbono desordenado através do H^* ;
- d) A conversão da superfície carburada em locais de crescimento através do H^* .

A formação do H^* depende da temperatura do filamento e da pressão do reactor. Esta dependência foi estudada com base na termodinâmica do processo [37] revelando que a percentagem de H^* presente no reactor aumenta quando a temperatura do filamento é elevada e a pressão da mistura gasosa é baixa, conforme se pode ver na Figura 7.

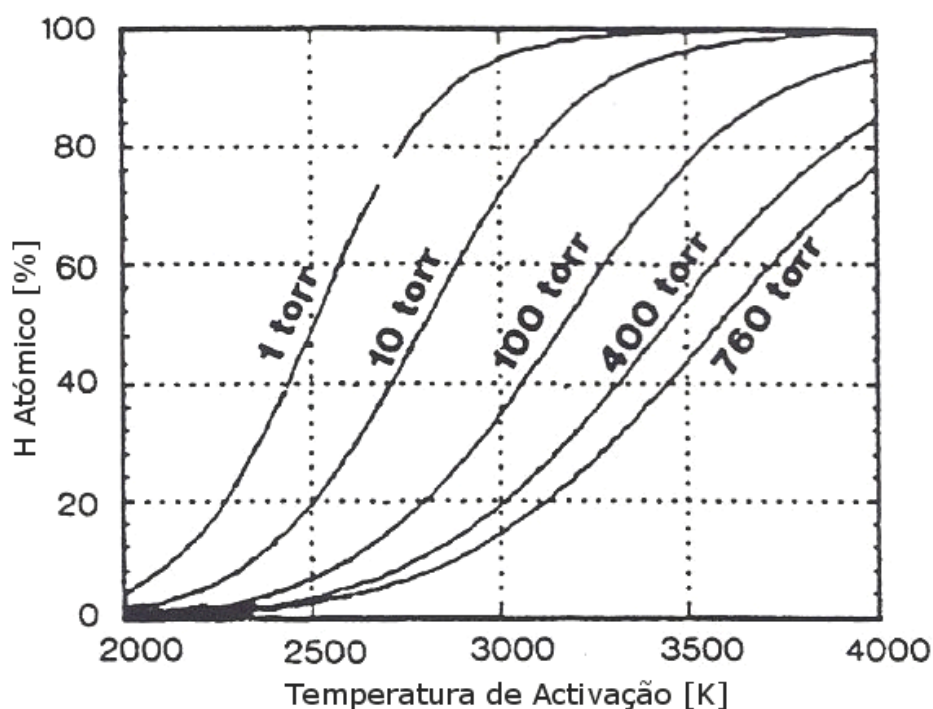


Figura 7 – Influência da temperatura do filamento e da pressão dentro do reactor na formação de hidrogénio atómico [21].

Schwarz *et al.*[38] propôs uma equação que permite estimar o limite inferior de produção de hidrogénio atómico na superfície de um filamento, e os resultados publicados são quantitativamente inferiores, 20 a 25%, a valores obtidos por medição directa usando técnicas de calorimetria. A diferença entre os valores práticos e os valores esperados pela equação proposta devem-se ao facto de a difusividade do hidrogénio não ser prevista na proposta de Schwarz *et al.*.

Mas mais do que a definição de quantidade de hidrogénio atómico, a proposta de Schwarz *et al.* vem confirmar a influência de alguns parâmetros que já foram falados. É o caso da área do filamento, a potência a que está sujeito e da consequência destas duas últimas, a temperatura do filamento. Além destas é também influente a concentração de hidrogénio molecular na atmosfera na vizinhança do filamento [39].

Apesar de não existir um modelo universal que explique o mecanismo de crescimento do processo de HFCVD existe todavia consenso em muitos aspectos genéricos da química envolvida. Partindo desses aspectos tem-se construído modelos [40]-[43] simplificados do crescimento de diamante que tentam explicar alguns dos comportamentos de um sistema CVD, como a taxa de crescimento, a uniformidade do filme, a formação de defeitos e o

consumo de energia. Esses modelos foram tipificados por Butler and Woodin [43] sendo a qualidade dos filmes depositados um dos parâmetros previsto pelos seus modelos. A qualidade foi definida como a relação entre a quantidade dos carbonos absorvidos que completam a sua rede intersticial antes de passarem à fase de crescimento, e a quantidade total de carbono absorvido pela superfície do substrato. Na Figura 8 pode-se ver a dependência da qualidade do filme em função da temperatura do substrato para um reactor CVD assistido por descarga de arco (a) e um reactor HFCVD (b).

É possível perceber que a temperatura do substrato, tal como já foi discutido, tem um papel muito importante na obtenção de filmes de boa qualidade. Contudo existem limites superiores e inferiores que se podem dever à falta das reacções químicas necessárias ou por questões de integridade física do material usado como substrato.

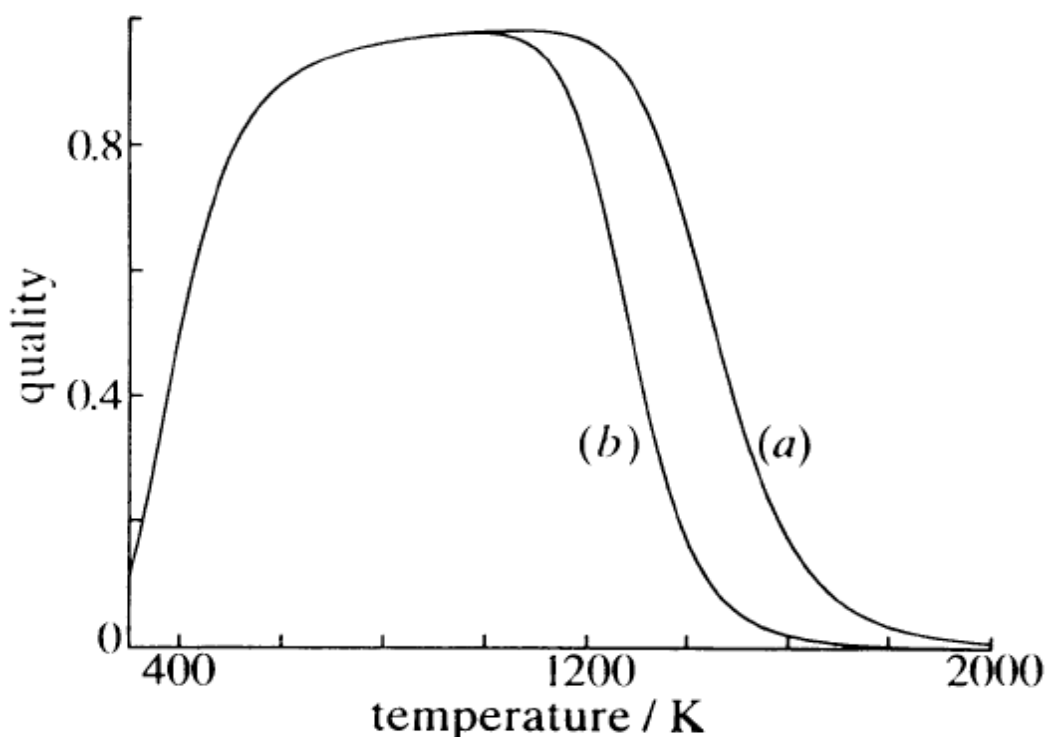


Figura 8 – Qualidade(difusão de carbono na microestrutura/adição de carbono) de um filme depositado por CVD assistido por descarga de arco (a) e HFCVD (b) em função da temperatura do substrato a partir do modelo de Butler and Woodin [43].

Sobre a taxa de crescimento, foi proposta uma expressão por Mankelevich [44] que permite determinar a taxa de crescimento do diamante, G ($\mu\text{m/h}$), a partir das variáveis do processo: temperatura do gás, concentração de H^* , H_2 e de CH_3 na vizinhança da superfície do substrato. Da eq. 2, proposta por Mankelevich, pode-se concluir que a taxa de

crescimento aumenta com a concentração das espécies activas determinantes para a deposição de diamante, e que a temperatura do substrato tem um papel muito importante no processo de deposição.

$$G = \frac{c_1 \sqrt{T_{ns}} K_{eq} \left(\frac{n_{CH_3}^s}{n_{H_2}^s} \right) n_{H^*}^s}{c_2 \exp\left(\frac{Q_1}{K_s T_s}\right) + c_3 \exp\left(\frac{Q_2}{K_s T_s}\right) + 1 + f(T_s) \frac{n_{H_2}^s}{n_{H^*}^s}} \quad \text{eq. 2}$$

$n_{CH_3}^s$ - Concentração de CH_3^* radicais de metilo na vizinhança da superfície do substrato

$n_{H_2}^s$ - Concentração de H_2 na vizinhança da superfície do substrato

$n_{H^*}^s$ - Concentração H^* na vizinhança da superfície do substrato

T_{ns} - Temperatura do gás na vizinhança da superfície do substrato

T_s - Temperatura da superfície do substrato

$c_1=3.84 \times 10^{14}$; $c_2=0.0089$; $c_3=0.204$

$R=1.9873 \times 10^{-3} \text{ kcal (mol K)}^{-1}$

$Q_1=14.6 \text{ kcal mol}^{-1}$;

$Q_2=7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (energia de activação do crescimento de diamante).

$$f(T_s) = 0.0021 \exp(-1.5/RT_s) + 0.016 \exp(-5.2/RT_s) + 0.1 \exp(-8.8/RT_s) + 0.023 \exp(-12.5/RT_s) \quad \text{eq. 3}$$

Em reactores de deposição química, na fase de vapor por filamento quente a taxa de crescimento ou de deposição é usualmente baixa podendo variar entre 0.1 até 2 $\mu\text{m/h}$ [45]-[47]. Todas as variáveis do processo contribuem para o aumento ou decréscimo da taxa de crescimento. As mais importantes são a distancia do substrato aos filamentos, a temperatura e área de filamento e a concentração de metano e hidrogénio. A temperatura e área do filamento influenciam a concentração de H^* e CH_3^* assim como a temperatura do substrato e do gás na vizinhança da amostra. A distância também tem influência directa uma vez que, quanto mais próxima estiver a amostra dos filamentos maior será a

concentração de CH_3^* e de H^* e temperatura do gás na vizinhança da amostra. De modo análogo poderemos facilmente perceber a importância do fluxo de gases no reactor.

A direcção de crescimento mais rápida é o parâmetro básico que determina a textura do filme. Inicialmente o núcleo inicia o seu crescimento na face $\{111\}$, paralela ao diâmetro do núcleo. Com o aumento da espessura do filme inicia-se a competição entre os grãos orientados nas variadas direcções, e só aqueles que estão orientados no sentido perpendicular à superfície continuaram a crescer através da face $\{100\}$.

A taxa de crescimento relativa entre as faces $\{100\}$ e $\{111\}$ determina a forma do cristal e pode ser determinada da seguinte forma [48].

$$\alpha_g = 3^{1/2} V_{100}/V_{111} \quad \text{eq. 4}$$

Onde V_{100} e V_{111} são as velocidades de crescimento das faces $\{100\}$ e $\{111\}$ respectivamente. A influência deste parâmetro na forma do cristal está representada na Figura 9. As setas indicam a direcção de maior diâmetro do cristal. Quando o α_g varia entre 1 e 3, o maior diâmetro, e portanto a direcção do crescimento mais rápido, varia da face $\{111\}$ para a face $\{110\}$ e por fim para a face $\{100\}$.

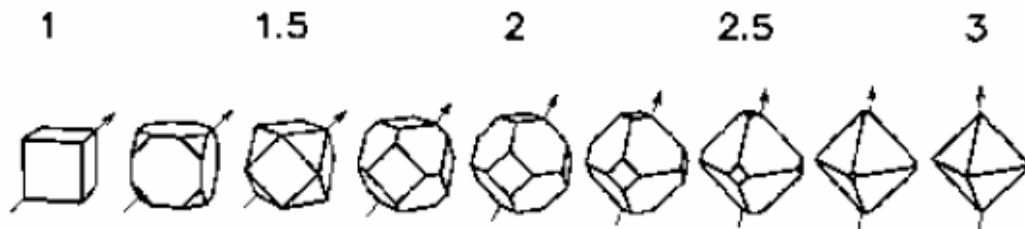


Figura 9 – Geometria dos cristais para diferentes valores do parâmetro de crescimento, α_g . A seta indica o maior diâmetro, ou seja, a direcção mais rápida de crescimento [48].

1.7. Nucleação da Superfície do Substrato

No estudo do crescimento de filmes de diamante desde cedo ficou claro que o controlo das etapas que precedem a fase de crescimento é essencial quando são depositados filmes em materiais com propriedades específicas e/ou quando é necessário um certo tipo de morfologia do filme policristalino. É o caso de filmes usados em aplicações ópticas ou aplicações onde a orientação do grão é essencial. Em geral, uma elevada densidade de

nucleação pode reduzir instabilidades morfológicas e a rugosidade da superfície reduzindo os espaços vazios entre o substrato e o filme resultando numa boa adesão [53]-[54].

Apesar do ênfase dos estudos de nucleação estarem centralizados na formação heterogénea de partículas de diamante à superfície de substratos, existem provas [55]-[58] de que em alguns casos é possível a nucleação de diamante na fase gasosa (CVD), de forma homogénea, mas devido à baixa taxa de nucleação tem sido pouco explorada.

O processo de deposição de filmes policristalinos de diamante podem ser divididos em dois estágios, a nucleação e o crescimento. A fase de nucleação inclui o período de incubação que é seguido do período de nucleação dos pequenos cristais. No estágio seguinte, o crescimento, os núcleos da fase de nucleação formam-se em grãos que mais tarde serão cristais isolados que crescem até existir a coalescência de grãos formando um filme contínuo.

Na Figura 10 pode-se ver as fases descritas que começam com a incubação da superfície que podendo demorar entre minutos a horas. Nesta altura, os cristais que cresceram durante a fase de nucleação exibem uma geometria circular (Figura 10 b) e c)) e continuam a crescer até que se dá a coalescência dos cristais, altura em que se começam a formar fronteiras de grão e os cristais passam a uma geometria facetada formando um filme contínuo (Figura 10 d), e) e f)) [59].

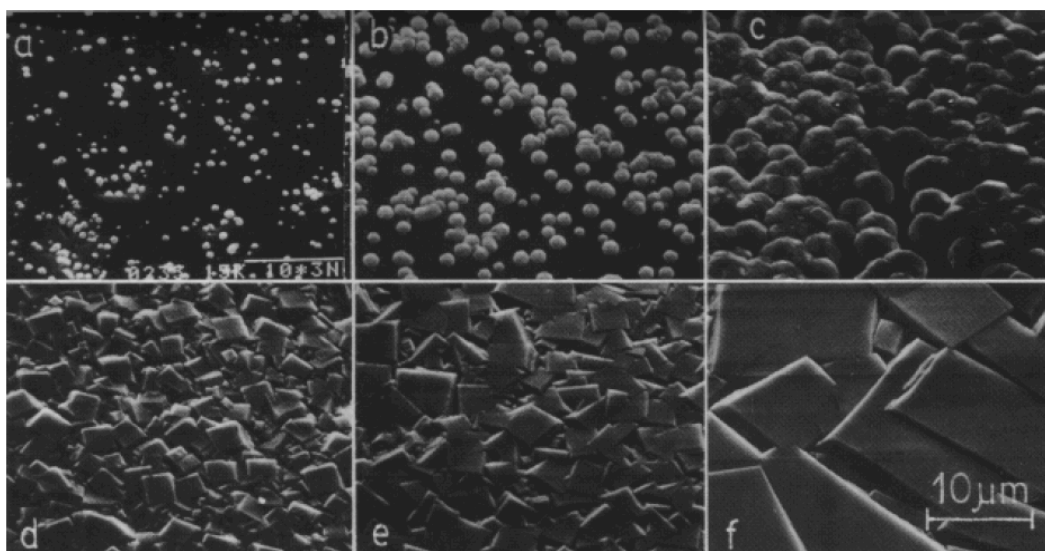


Figura 10 – Crescimento de um filme de diamante desde a fase de nucleação de pequenos monocristais até ao crescimento de um filme contínuo [59].

Quando se fala em nucleação, existem duas definições que devem ser tidas em conta, a densidade de nucleação, N_d (cm^{-2}), e a taxa de nucleação, N_r ($\text{cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$). A densidade de nucleação é o número de núcleos de crescimento por unidade de área e a taxa de nucleação é a taxa de crescimento por unidade de área e unidade de tempo. Assim, é fácil perceber que a densidade de nucleação depende da quantidade de lugares prontos a estabelecer a reacção de nucleação, e que esta acaba quando esses lugares estão todos ocupados.

Decorrente da importância da nucleação no processo de CVD, e em particular em substratos não carborígenos [60]-[61], desenvolveram-se estudos de nucleação e crescimento que revelaram que a nucleação de diamante em substratos que não contenham diamante não é feita directamente na superfície, em vez disso, o filme é formado numa camada intermédia que se desenvolve na superfície que é formada devido a reacções químicas entre os gases e o substrato e que pode consistir em combinações de carbono amorfo “diamond-like”, carbonetos e grafite. Estas combinações dependem do tipo de pré-tratamento, material e condições de deposição do substrato. Quando o material do substrato é carborígeno (W, Mo, Si, Ta) a nucleação e o crescimento é possível com pouco ou nenhum pré-tratamento da superfície. Foi postulado [62] que a nucleação de diamante em substratos que formam carbonetos é iniciado pela dissolução de carbono no material do substrato formando um carboneto estável. Quando a superfície do substrato fica saturada de carbono adsorvido a nucleação começa. Neste modelo, a difusão do carbono no substrato é um factor determinante do processo, uma vez que, quanto maior for a difusividade do material para o carbono, maior é o tempo necessário para que seja difundido carbono suficiente para que a superfície fique saturada de carbono e a nucleação se inicie.

1.8. Preparação de Superfícies

Em qualquer processo de revestimento, a preparação de superfícies é essencial para garantir que propriedades essenciais como a adesão ou a rugosidade sejam as melhores. A deposição por HFCVD não é excepção, sendo que neste método a preparação da superfície é crucial tendo este impacto directo no filme resultante. Como já foi explicado anteriormente a densidade de nucleação e a taxa de nucleação são os factores que mais influenciam e decidem a morfologia do filme, por isso surgiram várias técnicas com o

objectivo de maximizar estas duas quantidades, as quais partiram de observações que ditam que a nucleação dá-se primariamente em defeitos da superfície (riscos, fronteiras de grão, deslocações), indicando que a nucleação dá-se de maneira heterogénea. As técnicas mais utilizadas são: (i) *scratching* com abrasivos, (ii) “seeding” com grãos de diamante, (iii) polarização eléctrica (“electric bias”), (iv) revestir a superfície com filmes de grafite ou fibras, (v) revestir os substratos com filmes metálicos que formam carbonetos (“interlayer”), (vi) implantação iónica, (vii) irradiação por laser pulsado e (viii) carburação [63].

1.9. Variáveis Operatórias

Recentemente o revestimento de diamante por HFCVD têm atraído a investigação no sentido de saber em que medida é que as condições de deposição influenciam a nucleação e crescimento do diamante. Estes estudos são importantes, uma vez que as condições ideais para o crescimento de diamante podem não o ser para uma boa nucleação e vice-versa.

1.9.1. Temperatura do Substrato

Verifica-se para vários tipos de substrato, que a densidade de nucleação depende da temperatura do substrato, tendo sido sugerido que esta dependência deve-se ao estado de adsorção à superfície do substrato que pode dar-se de forma química e/ou física. Com o aumento de temperatura o domínio da adsorção física passa a adsorção química e como consequência deste mecanismo a espessura de difusão aumenta, o que resulta num aumento de eficiência da captura de precursores, melhorando a taxa e a densidade de nucleação à superfície do substrato. Para o caso do silício verifica-se que existe uma quebra da densidade de nucleação para temperaturas abaixo dos 825-850 °C, verificando-se um aumento considerável para temperaturas acima de 900°C [64]-[66] o que nos remete para a conclusão que para essa gama de temperaturas entra-se na zona de adsorção química.

Partindo da equação proposta por Mankelevich já tínhamos concluído que o aumento da temperatura favorecia a taxa de crescimento, contudo apesar do aumento da temperatura do substrato beneficiar toda a reacção, existem limites químicos e de integridade física do

material. Para o caso do metal duro (WC-Co), deve evitar-se temperaturas acima de 800-850°C de modo a que não haja difusão de cobalto para a superfície, resultando na inibição de deposição de diamante e formação de grafite [67].

1.9.2. Pressão do Reactor

Alguns investigadores referem a pressão como uma das variáveis mais importantes do processo de HFCVD [68]. Contudo, existem ainda alguns comportamentos indefinidos como a dependência da temperatura dos filamentos e do substrato, propriedades que influenciam directamente a nucleação e crescimento, e que nos podem ajudar a escolher faixas de valores ideais para bons comportamentos de nucleação e crescimentos [69]-[71].

De seguida vão ser apresentadas duas discussões, uma na zona de 1 a 37.5 torr e outra entre 2.25 torr e 37.5 torr.

As investigações já efectuadas sobre a influência da pressão no processo de HFCVD indicam que, existe uma relação inversa entre a densidade de nucleação, e a pressão, isto é, a densidade de nucleação aumenta com a diminuição da pressão [72]. Uma das experiências que corrobora este princípio é a de Xingbo Liang *et al.* [73] que investigou o efeito da pressão (1 - 37.5 torr) na deposição de filmes nanocristalinos, com o intuito de estudar a morfologia dos filmes e a rugosidade, tendo apresentado resultados que sugerem que a diminuição da pressão entre 7.5 torr até 1 torr promove a redução do tamanho de grão através do efeito de nucleação secundária.

O princípio por detrás destes resultados, é a variação do percurso médio que define a distância que as partículas de um gás percorrem antes de colidirem. O percurso médio é dado pela equação [74]:

$$\lambda = kT/(2^{1/2}\pi d^2P) \quad \text{eq. 5}$$

onde λ é o livre percurso médio, T é a temperatura, k é a constante de Boltzman, d é a distância entre os centros das moléculas que vão entrar em choque e P a pressão.

A partir da eq. 5 é fácil perceber que o aumento da pressão total do reactor faz diminuir o percurso médio entre as moléculas de H^* e consequentemente o aumento da frequência das colisões, quer entre as moléculas de H^* , quer com outras moléculas. Isto leva a um

aumento da probabilidade da recombinação de H^* á superfície do substrato e da formação de radicais de metilo (CH_3^*).

O efeito da pressão na morfologia de filmes de diamante, estudado por Xingbo Liang *et al.* [73], na gama de pressões entre 1 e 37.5 torr está representada na Figura 11.

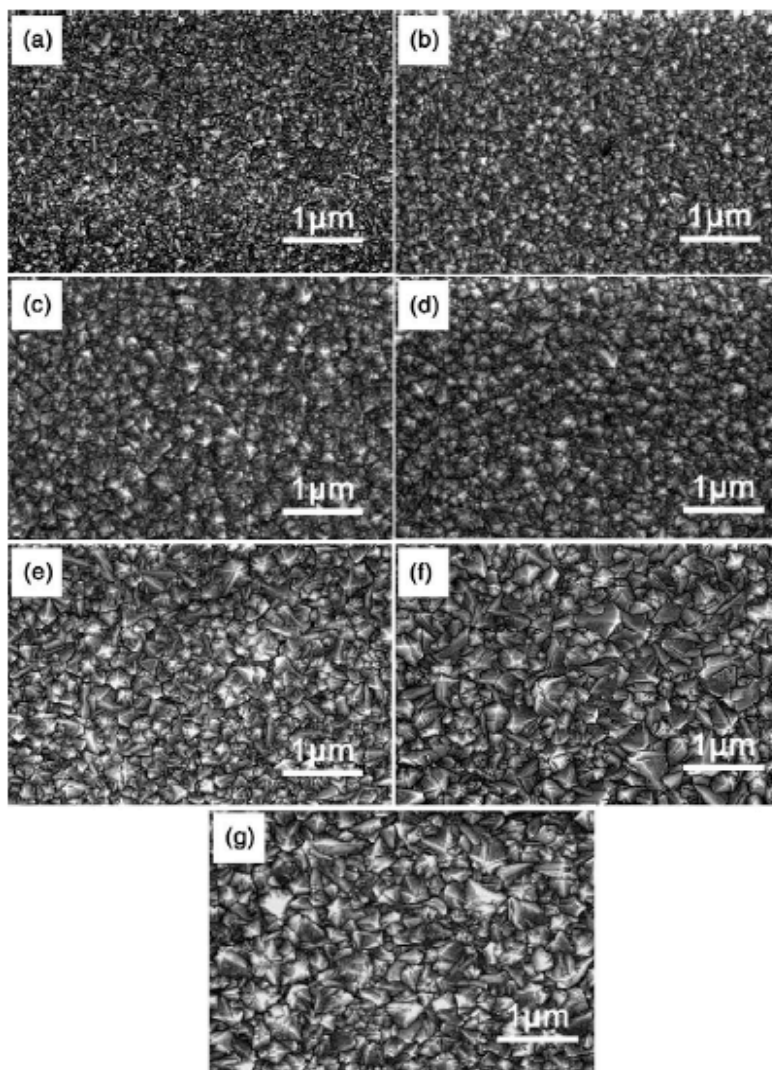


Figura 11 – Imagens SEM de filmes depositados a 850°C e 1% de CH_4 para várias pressões: (a) 1 torr, (b) 1.9 torr, (c) 3.7 torr, (d) 7.5 torr, (e) 21 torr, (f) 30 torr e (g) 37.5 torr [70].

A imagem permite observar o resultado final da influência da pressão na morfologia do grão. Conforme referido, para baixas pressões (Figura 11 a) - d)), verifica-se a formação de nanocristais (100-300 nm) havendo depois uma transição para microcristais. A pressão para a qual se dá a transição, depende do sistema utilizado, assim como das condições de deposição. No estudo apresentado, a temperatura dos filamentos e do substrato, assim como a concentração de CH_4/H_2 foi mantida constante para a gama de pressões estudada.

O estudo conduzido por schwarz *et al.* [38], foi realizado entre 2.25 e 37.5 torr, e tal como no estudo de Xingbo Liang *et al.*, a nucleação secundária é máxima a pressões baixas (2.25 torr). Os resultados demonstram ainda, que os maiores cristais surgem a 15 torr, havendo uma diminuição dos mesmos a 37.5 torr e ocorrência de nucleação secundária, mas numa proporção muito menor que a 2.25 torr. Segundo o autor, uma possível explicação para este efeito, poderá ser a formação de moléculas de carbono bem ordenadas. Estas moléculas são adicionadas ao crescimento do diamante, causando ao mesmo tempo, um aumento da densidade de defeitos.

Na Figura 12 estão apresentadas as imagens sem do estudo realizado por schwarz *et al.*, entre as pressões de 2.25 (3 mbar) e 37.5 torr (50 mbar).

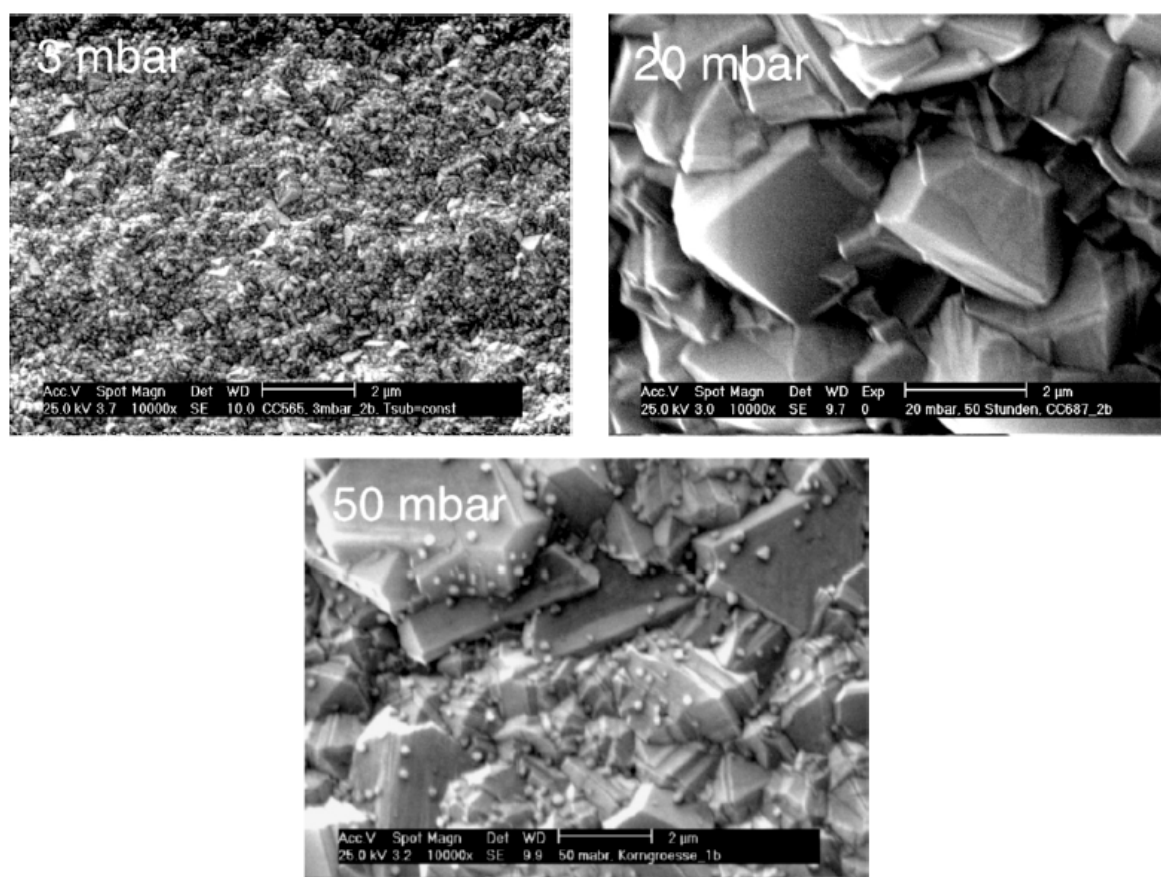


Figura 12 – Imagens SEM de filmes depositados a 840 °C e 1% CH_4/H_2 a a) 2.25, b) 15 e c) 37.5 torr [38]

Tal como no estudo conduzido por Xingbo Liang *et al.*, verifica-se um tamanho de grão bastante reduzido a pressões baixas (Figura 12 a)), e o maior tamanho de grão a 15 torr (Figura 12 b)). À maior pressão considerada no estudo verifica-se, de forma inferior, a ocorrência de nucleação secundária.

Ainda sobre o estudo da influência da pressão na morfologia, investigadores chegaram a resultados experimentais [75]-[76] que demonstram que a quantidade de carbono sp^2 aumenta com o aumento da pressão total, isto, é um resultado da diminuição da pressão parcial de H^* , devido à diminuição do percurso livre médio, na superfície da amostra o que diminui o “etching” da grafite [76].

1.9.3. Composição da atmosfera gasosa

Da nucleação em substratos que têm apetência para formar carbonetos observou-se que a taxa de nucleação aumenta com o aumento de fracção molar de CH_4 , ou seja, com o aumento da concentração de metano na atmosfera do reactor. A composição da atmosfera influencia não só a densidade de nucleação, como o comportamento da nucleação, verificando-se diferenças na morfologia dos cristais. Para baixas concentrações de metano ($<0.5\%$), verifica-se que a certa altura a nucleação pára, ficando uma área significativa da superfície com baixa densidade de nucleação, resultando em cristais com boa qualidade. Para altas concentrações de metano, verifica-se maior taxa nucleação [79].

A concentração de CH_4 é também um factor importante na formação de nucleação secundária, uma vez que, à semelhança do efeito da pressão através do aumento da concentração de CH_4/H_2 é possível obter filmes com rugosidades baixas e uma morfologia de grão fino. Ainda sobre a concentração, é possível fazer a modelação da concentração de CH_4 , de modo a obter filmes multi camadas, sendo comum usar grão reduzido na zona da interface com a amostra de modo a melhorar o encravamento mecânico do filme [78],[80].

1.9.4. Distância dos filamentos ao substrato

A distância do substrato aos filamentos é determinante na temperatura do substrato, e para garantir que o gás chega à superfície do substrato em condições de reagir e formar carbono na forma sp^3 . A distância é um compromisso entre a temperatura da superfície substrato, que deve estar entre os 700 e os 950°C, dependendo do material, e a temperatura dos filamentos que deve ser suficiente para activar a mistura gasosa. Além disso, para condições de deposição iguais em toda a amostra deve usar-se uma distância que garanta a homogeneidade de temperaturas na amostra. G. H. Song *et al.* [81] fez o estudo através da

simulação da distribuição de temperaturas para um reactor de HFCVD com um array de seis filamentos horizontais, os resultados apresentados demonstram a partir de que distancia entre os filamentos e o substrato se consegue ter uma zona homogénea de temperaturas e o comportamento com o uso de vários diferentes diâmetros de filamentos. No gráfico da Figura 13 pode ver-se a distribuição de temperaturas para diferentes distâncias entre o plano dos filamentos (espaçados de 10mm) e do substrato na direcção paralela à dos filamentos, e no gráfico da Figura 14 pode observar-se o comportamento das temperaturas, variando o diâmetro dos filamentos e mantendo a distância entre o plano dos filamentos e o do substrato [81].

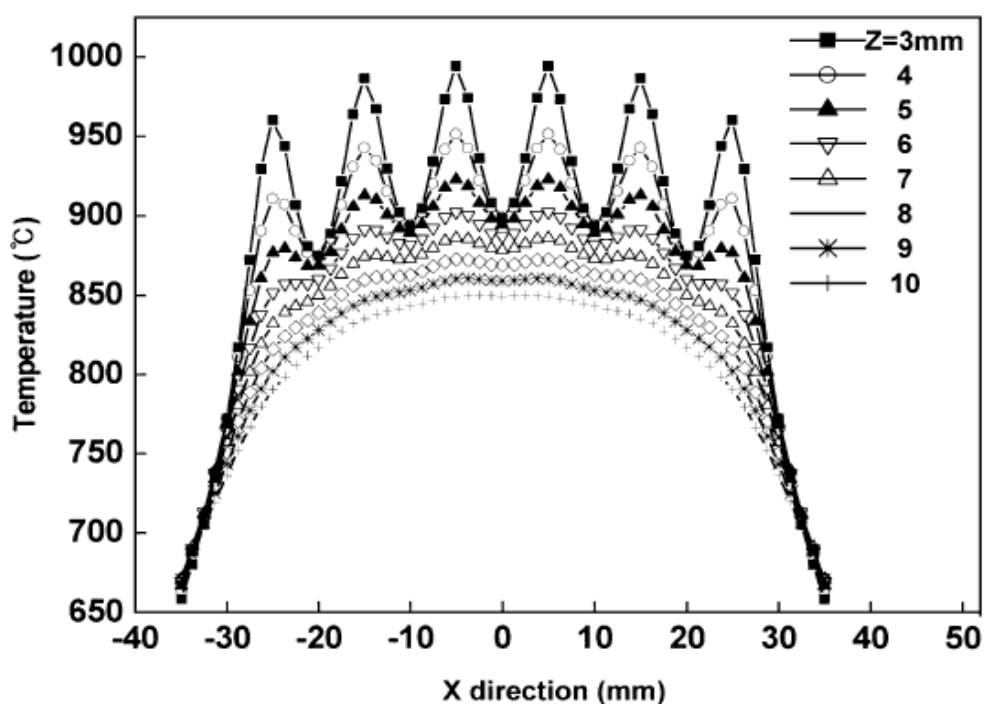


Figura 13 - Distribuição de temperaturas na direcção radial da secção transversal dos filamentos (diâmetro de 1 mm) para diferentes distancias entre filamentos e substratos [81].

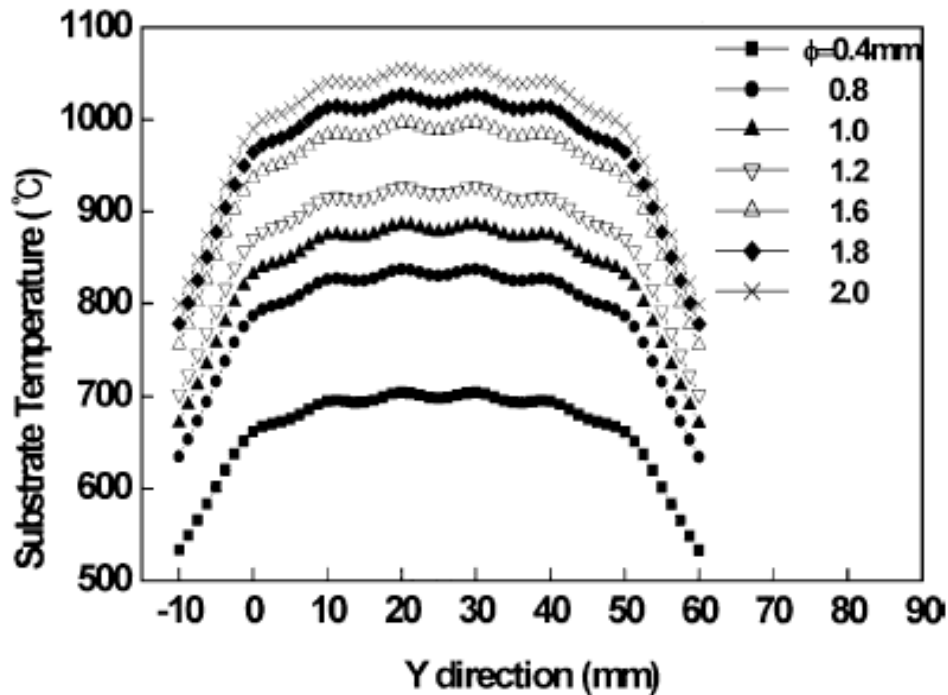


Figura 14 - Distribuição de temperaturas para na direcção radial da secção transversal dos filamentos a uma distancia entre filamentos e substrato de 7mm e vários diâmetros dos filamentos [81].

Como esperado, a zona homogénea de temperatura é menor que a área definida pelo array de filamentos e com o aumento da distância diminuem-se os picos de temperaturas e consequentemente obtém-se condições e filmes mais homogéneos. Neste estudo verifica-se que, para uma configuração de seis filamentos de 1mm observa-se uma zona homogénea de temperaturas a partir dos 9 mm, e que a diminuição do diâmetro dos filamentos resulta em distribuições mais homogéneas de temperatura para distâncias entre substrato e filamento mais pequenas. Isto significa que, com o uso de filamentos com diâmetros menores que 1 mm, consegue-se obter zonas homogéneas de temperatura para uma distância entre filamentos e substrato abaixo dos 10 mm. Contudo, é observado que para a mesma temperatura dos filamentos, 2400 °C, a temperatura diminui com o decrescer do diâmetro dos filamentos. Este comportamento deve-se em parte à diminuição de H^* formado à superfície dos filamentos, que como já foi referenciado, é uma das fontes de calor do substrato, e que é proporcional à área de contacto do filamento com o gás.

1.10. Metal Duro

As ferramentas com diamante obtido por CVD podem-se dividir em duas categorias: insertos revestidos com filmes finos e ferramentas compostas por folhas finas de diamante que são obtidas por corte a laser de discos “free-standing” de diamante CVD (diâmetro de 10cm e espessura de 500 μm) [82].

Sem a limitação do processo HP-HT, os insertos revestidos com filmes contínuos e uniformes podem ser feitos para arestas de corte de qualquer estilo e geometria, uma vez que a aresta de corte é completamente revestida não havendo limitação da profundidade de corte. A otimização da geometria das ferramentas revestidas, tem como consequência o aumento de performance no corte de metais com custos mais baixos e maior produtividade. Contudo, o uso desta tecnologia depende fortemente de se conseguir uma boa adesão em ferramentas “cemented carbides”.

O metal duro ou o carboneto de tungstênio é um material compósito composto por um material duro, mas frágil, como o WC, TiC e o TaC, numa matriz de um material dúctil que é normalmente o cobalto, podendo também ser usado o níquel [83]-[84]. Este serve para melhorar a dureza global do compósito sem que se perca a alta dureza do carboneto. Os primeiros compósitos de metal duro não eram significativamente melhores que os aços rápidos em aplicações de corte, só com a introdução do carboneto de titânio, TiC, á composição básica do carboneto de tungstênio ligado com cobalto, WC-Co, é que estes materiais se revelaram de grande importância na tecnologia de corte [85], sendo que nos dias de hoje, mais de oitenta anos depois, a maioria dos metais duros ainda conservam a composição clássica de carboneto de tungstênio com adição de outros carbonetos usando cobalto ou níquel como elemento ligante.

Os desenvolvimentos mais recentes no aumento de dureza dos metais duros à base de tungstênio, WC-Co, são a diminuição do tamanho de grão, surgindo ligas com grãos *submicron* e *ultra-fine*, onde os grãos do componente duro, WC, têm respectivamente 0.5-0.8 μm e 0.2-0.5 μm e percentagens de cobalto de 6-16%. A produção deste tipo de ligas só foi possível porque os fabricantes desenvolveram em paralelo pós de igual tamanho de grão, forma e distribuição de maneira a ser possível obter requisitos de alta pureza [86].

Muitas vezes, o metal duro é submetido a uma aplicação que exige resistência a vários factores como a fadiga, flexão e compressão na mesma superfície. Com o intuito de criar

materiais que suportem estas condições numa mesma aplicação, surgiu os *Functionally Graded Materials*, FGM, baseados no WC-Co com adição de titânio (TiC, TiN) e ou carboneto de tântalo (TaC), com composições e microestruturas que variam localmente. Este conceito, permite a produção de metal duro com controle sobre variações das propriedades estruturais, térmicas e funcionais [87]-[88]. Os esforços internos que ocorrem no arrefecimento depois da sinterização dos pós de metais que formam este tipo de ligas conseguem ser evitados criando zonas de transição contínuas na microestrutura. As microestruturas da zona superficial, podem ser divididas em quatro categorias gerais como se pode ver na Figura 15 [88].

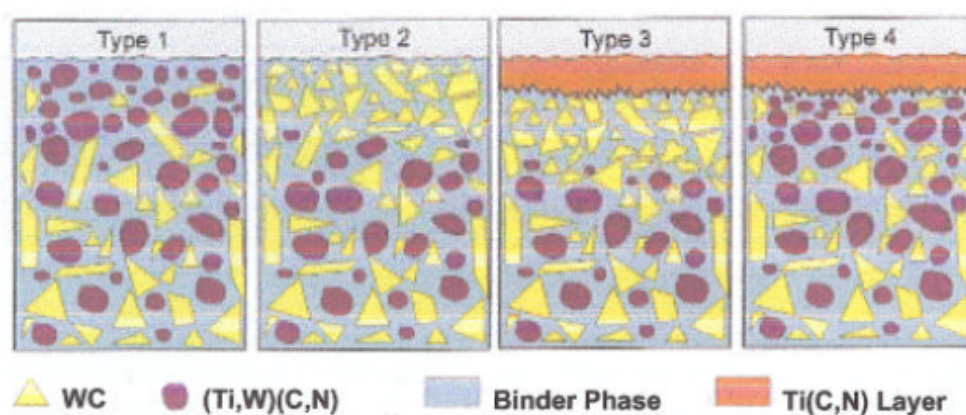


Figura 15 – Esquematização dos gradientes microestruturais do metal duro

O aparecimento dos revestimentos por CVD permitiu melhoramentos do tempo de vida de ferramentas usando metal duro (composição clássica WC-Co) com filmes de diamante que funcionam como barreiras de difusão e de contacto entre o metal duro e o material a maquinar. Contudo este tipo de revestimentos só é aplicado em ferramentas que são usadas a baixas temperaturas de serviço, uma vez que a altas temperaturas o diamante transforma-se em grafite [89].

Capítulo 2

Neste capítulo vamos explicar as técnicas de análise e caracterização usadas nos filmes obtidos por HFCVD para as várias condições de pressão, concentração e temperatura do substrato. Apesar das muitas técnicas existentes vamos apenas apresentar as que foram usadas: microscopia electrónica de varrimento (SEM), e espectroscopia RAMAN. Vamos ainda apresentar o reactor utilizado assim como os métodos para a preparação de superfícies do substrato.

2. Estudo das propriedades de filmes

No estudo de filmes são vários os níveis de informação que interessam para estudar o processo e as propriedades do filme. O primeiro nível consiste no estudo da geometria, como a dimensão da secção transversal do filme, as tolerâncias, a uniformidade da espessura e da cobertura do filme sobre a superfície do substrato. Além deste tipo de análise temos o estudo da topografia do filme, da morfologia, o tamanho e a forma dos grãos e a existência de defeitos no filme. Por último temos as análises que nos revelam a cristalografia através de análises de difracção e imagens da microestrutura tanto dos planos dos filmes como da sua secção transversal. Apesar de existirem bastante técnicas para a caracterização dos vários níveis, só vão ser descritas as que foram usadas neste trabalho.

2.1. Microscopia electrónica de varrimento de electrões (SEM)

O SEM (Scanning Electron Microscopy) é a técnica de caracterização mais usada em revestimentos de filmes finos. Esta permite fazer a análise detalhada do crescimento do grão e a morfologia do objecto de estudo. Numa análise de SEM o material é sujeito a um feixe fino de electrões, comumente referido como electrões primários, formado na fonte e analisado na superfície do material. Os electrões que são repelidos pelo material, conhecidos como electrões secundários, são captados e mostrados num monitor como uma função de posição.

A energia cinética dos electrões secundários é normalmente na ordem de grandeza de poucas centenas de eV , enquanto que o feixe de electrões primários é $25000\ eV$. O arranjo

físico da fonte de electrões e o detector de electrões secundários está esquematizado na Figura 16 [97].

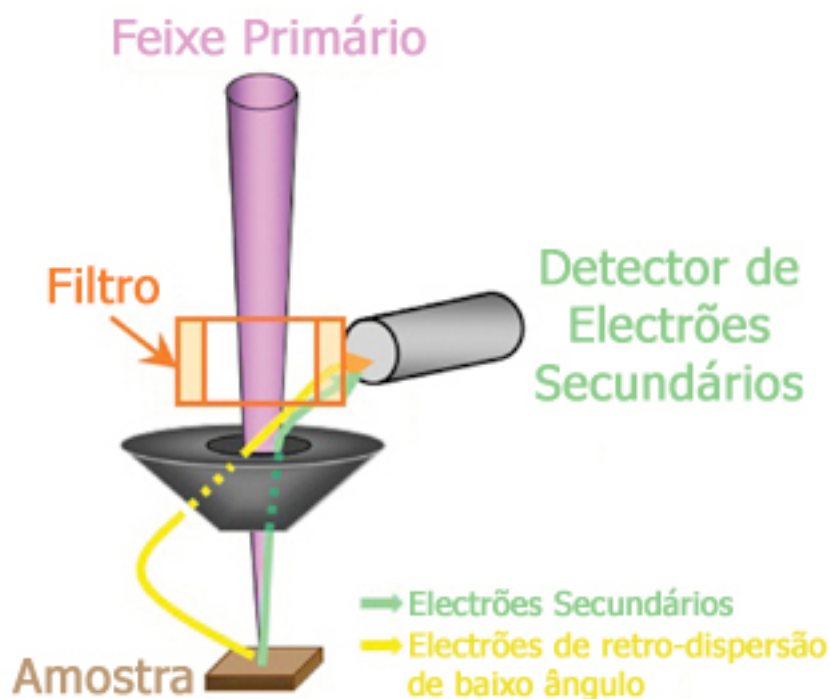


Figura 16 – Esquematização da emissão de um feixe electrões através de uma fonte, sendo emitidos de forma dispersa ao atingir a amostra sendo depois detectados e processados de forma a serem visualizados [97].

A interacção do feixe primário de electrões com os átomos da amostra causa uma transição que resulta na emissão de um raio-X. O raio-X emitido tem uma energia característica de cada material e a sua detecção e medição permite a análise do elemento por espectroscopia, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). O EDS permite determinar e quantificar os elementos químicos presentes no revestimento. Os raio-X podem ainda ser usados para formar mapas ou linhas de perfil, mostrando a distribuição do elemento na superfície da amostra.

Neste trabalho foi usado um SEM Hitachi 4100 para estudar a morfologia e tamanho dos cristais do diamante policristalino depositado por CVD. O equipamento consegue ampliações entre 30X até 30000X e têm uma unidade suplementar de EDS.

2.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva muito utilizada em filmes CVD de diamante e baseia-se no fenómeno físico de dispersão da luz descoberto pelo Físico Chandrasekhara Raman [98]-[99]. Quando o feixe de luz monocromático (ultra violeta, infravermelho, visível) atinge a amostra, grande parte do feixe é dispersado por efeito de uma colisão elástica (dispersão de Rayleigh). Por sua vez a menor parte do feixe colide inelasticamente devido à variação de momento das moléculas da amostra causando vibrações que são típicas de cristais particulares e que podem ser definidas por bandas de frequências e intensidades no espectro de *Raman* e Infravermelho.

Devido à sensibilidade desta técnica é possível distinguir materiais e a sua fase. No caso do carbono é possível distinguir a fase sp^2 da fase sp^3 . O diamante, tem um pico característico a 1332.5 cm^{-1} , e a estrutura da grafite, está centrada em 1581 cm^{-1} [99]. Uma vez que o espectro de Raman é particularmente sensível à ordem cristalográfica, este permite obter informação bem definida da grafite bem como inferir acerca da ordem/desordem da fase sp^2 . O carbono vítreo (grafite microcristalina) está bem identificado no espectro Raman na linha de 1350 e 1590 cm^{-1} (respectivamente banda D e G) [99]. Naturalmente, outros parâmetros associados, nomeadamente o exacto número de onda (ou desvio Raman), a forma da banda e a sua intensidade devem depender do tamanho das micropartículas de grafite cristalina e da razão das ligações sp^2/sp^3 [100]-[101].

A difusão Raman, permite no essencial estudar materiais independentemente da sua complexidade morfológica. Podemos determinar a qualidade cristalina (através das intensidades integradas dos sinais obtidos a partir das fases cristalinas e amorfas), o tipo de estrutura (cada estrutura tem uma “assinatura” Raman bem definida) e ainda efectuar estudos de tensão interna por comparação da posição e alargamento dos picos das estruturas cristalinas bem definidas [98]. No presente trabalho, foram efectuados estudos a partir da microanálise Raman (micro-Raman) que permitiu estudar as características das diversas regiões morfológicas das amostras.

Nos filmes de diamante, há contudo problemas típicos de um material policristalino com diversas fases de carbono e defeitos estruturais mais ou menos complexos. O pico de Raman de primeira ordem do diamante devido a uma difusão de um único fonão é obviamente uma demonstração sem reservas da presença de diamante no filme da amostra. A sua largura e intensidade determinam a qualidade desse mesmo depósito. Contudo, a

existência das fases de não diamante produzem várias bandas que se sobrepõem justamente na zona do pico associado ao diamante, dificultando a tarefa de identificação. As intensidades destas bandas são por vezes dependentes das condições de deposição e tanto podem ser devidas a grafite [102]-[104] como a compostos de carbono amorfo [103]-[104]. A posição e intensidade dos picos de fases não diamantes são dependentes do comprimento de onda de excitação usado para obter o espectro e são usualmente interpretados como uma variação na absorção da radiação laser por fases de não diamante para os diferentes comprimentos de onda [105]-[108].

Quando em situações experimentais análogas o espectro obtido fornece a informação necessária para uma análise semi-quantitativa da qualidade através da proporção de diamante C_d , presente na amostra. Esta pode ser feita através da relação [109]:

$$C_d = \frac{A_{\text{diamante}}}{A_{\text{diamante}} + \sum A_{\text{outras fases}}} \quad \text{eq. 6}$$

Finalmente o estudo da largura de banda a meia altura (FWHW) que é extremamente sensível ao tamanho dos microcristais devido ao facto do feixe incidente excitar maior ou menor quantidade de fases de não diamante (a FWHW aumenta literalmente com a diminuição do tamanho dos microcristais). Esta permite também auferir da qualidade da amostra em geral.

Na Tabela 3 está o resumo de L. Pereira [110] para as correlações mais significativas entre as frequências de *Raman* e as respectivas fases de carbono .

Tabela 3 – Tabela resumo das frequências Raman associadas a fases de carbono [110].

Gama [cm ⁻¹]	Fonte de Dispersão
1140	Diamante nanocristalino
1140,1490	Carbono sp ² desordenado
1150,1470	Diamante nanocristalino
1350,1590	Grafite microcristalina (Banda D e G)
1350,1600	Carbono com grande nível de desordem
1355,1580	<i>Diamond Like Carbon</i> (DLC)
1357,1580	Carbono Vítreo
1560,1610	Carbono amorfo
1350,1580,1620	Grafite microcristalina
1326	Diamante hexagonal
1331-1336	Diamante Natural
1333-1345	Diamante policristalino

(continua...)

(continuação)

Gama [cm^{-1}]	Fonte de Dispersão
1357	Grafite policristalinas
1360	Grafite desordenada
1450-1550	Carbono amorfo ou DLC
1500	Carbono amorfo
1560	Grafite (Banda G)
1560	Fases de carbono com inclusões ou estruturas similares à da grafite
1580	Grafite (cristalina, cristalina hexagonal e natural)
1581	Grafite (cristalina e hexagonal cristalina)
1613	Grafite microcristalina (Banda D)

O equipamento utilizado neste trabalho foi um espectrómetro Horiba Yvon HR800 UV com um laser de He-Cd com um comprimento de onda de 325 nm (UV).

2.3. Reactor HFCVD

O reactor HFCVD é composto por sensores de caudal Mass Flow Controllers (MFC) da marca Bronkhorst calibrados para hidrogénio (H_2), metano (CH_4) e árgon (Ar) que controlam a entrada dos gases no reactor.

O reactor usado neste trabalho, e que foi desenvolvido por J. Santos [116], tem 6 planos para a colocação de filamentos que podem ser dispostos em planos horizontais, verticais ou mistos. Neste trabalho foi usado um plano de arrays horizontal com 6 filamentos.

Devido à expansão térmica os filamentos criam uma flecha, esta é corrigida através do aumento da distância entre as placas que suportam os filamentos. Na verdade uma, das placas está suportada numa estrutura que permite o movimento linear, comandado a partir do exterior. Assim, é possível manter a distância dos filamentos à superfície da amostra, de forma constante durante todo o processo.

De modo a otimizar o fluxo gasoso que chega ao substrato, foram introduzidas duas novas soluções; um anel perfurado que cria um efeito de “chuveiro” dos gases na vizinhança dos filamentos, e um porta substratos perfurado que beneficia a recirculação dos gases e permite, ainda, a colocação de termopares a partir da zona inferior, ficando apenas a cabeça do termopar exposta.

Na Figura 17 está uma foto do reactor e de alguns aspectos relevantes como a configuração do plano de filamentos e o porta substratos perfurado.



Figura 17 – Foto do reactor HFCVD usado e todo o equipamento associado ao controlo e monitorização.

Na foto é possível observar o setup geral do equipamento. Na zona central está o equipamento de controlo e monitorização de gases e potência e o quadro eléctrico. O computador serve para o controlo e supervisão através do software desenvolvido.

Os equipamentos de controlo e monitorização, encontram-se ligados a um computador por Ethernet através de um HUB “MOXA NI5450” para equipamentos com protocolo de comunicação RS232 ou RS485. Este dispositivo permite a ligação dos vários equipamentos através da rede Ethernet, permitindo o controlo remoto dos equipamentos, a qualquer computador que esteja na rede, e que tenha a aplicação desenvolvida em Labview por J. Santos [114]. Na Figura 18 está esquematizada a ligação entre os vários controladores e respectivos sensores e actuadores do processo de CVD do reactor, desenvolvido por J. Santos [115].

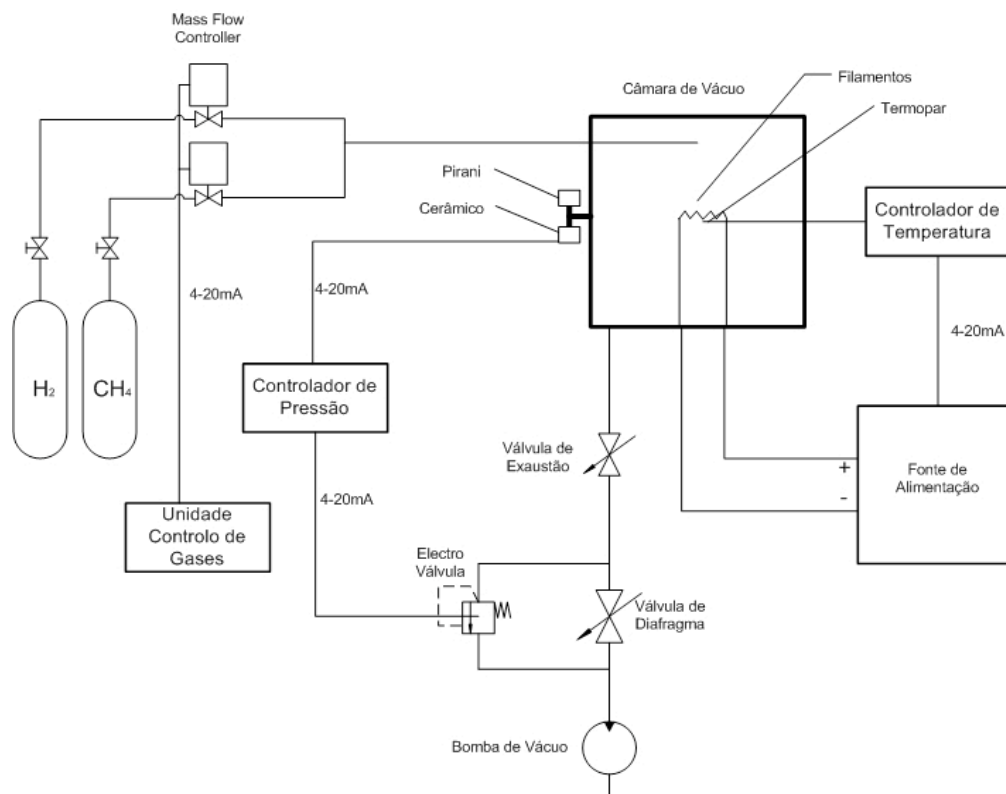


Figura 18 – Esquema de montagem do sistema HFCVD.

2.4. Preparação das amostras

Esta secção será essencial para perceber a importância de uma boa preparação de superfícies para uma boa deposição de filmes de diamante. Vão ser apresentados os métodos usados na preparação da superfície e do pré-tratamento de nucleação.

Os filmes de diamante depositados por CVD em metal duro, WC-Co, geralmente têm uma baixa adesão devido a: a) incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica entre o metal duro e o diamante; b) interacção entre o carbono e o cobalto que está presente na superfície da ferramenta [119], que promove a formação de grafite.

No processo de deposição, a difusão de átomos de carbono no cobalto no período de nucleação induz numa formação de grafite na interface, o que conduz a baixa cristalinidade e fraca adesão do diamante do filme ao substrato [120]. Assim é importante que o primeiro passo na preparação dos substratos de metal duro seja a remoção de cobalto da superfície. Vários estudos e possibilidades para evitar e limitar a formação de grafite já foram

publicados. Destes os processos químicos são os mais comuns e incluem o uso de solventes ácidos (H_2SO_4 : HNO_3) [120].

Além da remoção de cobalto o ataque químico serve ainda para o aumento da adesão através do aumento da rugosidade que melhora o encravamento mecânico.

2.4.1. Ataque químico

Neste trabalho foram usadas pastilhas de corte de WC-Co com geometria triangular TPGN110304. O ataque químico pode ser realizado em duas etapas; na primeira a amostra é atacada com uma solução com o intuito de remover o grão de carboneto de tungstênio (WC) danificado da rectificação, e na segunda é removido o cobalto (Co) da superfície. O primeiro destina-se ao aumento da rugosidade da fase de WC, essencial para uma boa adesão, e o segundo evita a difusão de cobalto para a superfície.

Na primeira etapa foi usado o ataque químico com uma solução de ferro-cianeto de potássio e hidróxido de potássio em água ($10g K_3[Fe(CN)_6] + 10g KOH + 100ml H_2O$), designada de “Murakami”. Segundo Gil Cabral [123], a taxa de remoção do carboneto de tungstênio é de $0,28 \mu m/min$ a $25^\circ C$ e é independente do tamanho de grão. No âmbito deste trabalho, foram removidos $1.7 \mu m$ no tempo total de 6 min.

Na segunda etapa, foi usada uma solução de ácido nítrico, ($3 ml 65 wt.\% HNO_3 + 88ml 40\% wt.\%mv.l H_2O_2$).

A Tabela 4 resume as condições no pré-tratamento.

Tabela 4 – Tabela resumo do procedimento para o ataque químico efectuado nas amostras.

Ultra sons c/ acetona [min]	Murakami [min]	Ácido nítrico [min]	Água de lavagem Desionizada [min]		
			1º	2ª	3ª (em ultra som)
15	7	0	2	2	1
0	0	0,25	2	2	1

Na Figura 19 pode observar-se a superfície de uma amostra de metal duro atacada com a solução de *Murakami* durante 7 min (Figura 19 a)) seguida de 10 s de ácido nítrico (Figura 19 b)).

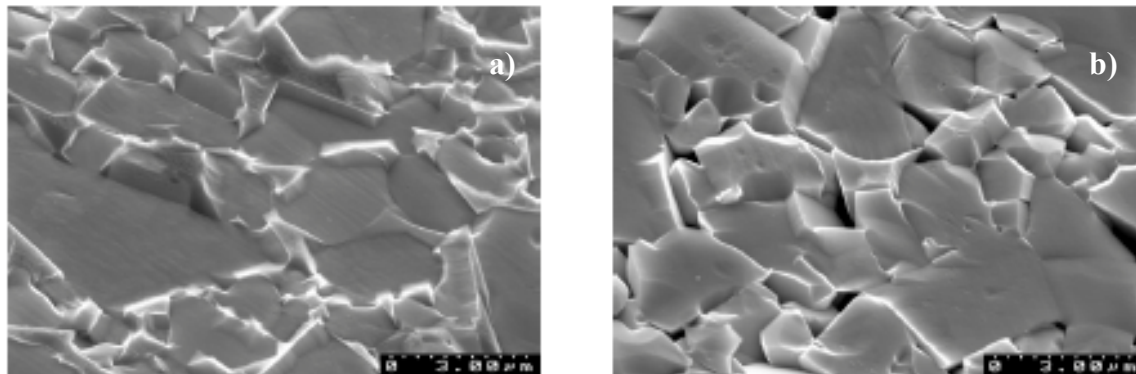


Figura 19 – Fotografias SEM da superfície de amostras de WC-Co a) com ataque químico de Murakami durante 7 min e b) com ataque químico de Murakami e Ácido Nítrico durante 10 s.

A comparação da Figura 19 a) e b), demonstra a importância do ataque químico de ácido nítrico na remoção do cobalto da superfície da amostra. O elemento ligante, fase mais clara à volta dos grãos escuros (WC), foi removido, aumentando a rugosidade, imprescindível para um bom encaixe mecânico do filme ao substrato.

2.4.2. Seeding

Uma das fases essenciais ao crescimento de filmes de diamante é a implantação de “sementes” de diamante na superfície do substrato [124]. Das várias técnicas enumeradas foi seleccionada a técnica de *seeding*. Esta tem como princípio a agitação de uma solução líquida com pós de diamante que vão permanecer na superfície do substrato.

Com o intuito de otimizar o seeding, foram usadas duas soluções, uma com pós de diamante natural, e outra com pós de diamante sintético. Foram ainda utilizadas, duas formas distintas de colocação da amostra. Na primeira, a amostra é colocada no fundo do copo com a solução, e na segunda, a amostra é suspensa num cesto dentro da solução. De seguida, para verificar qual a melhor condição, fez-se crescer um filme de diamante no reactor durante duas horas para as mesmas condições de temperatura, pressão, e distância entre filamentos e amostra. Na Tabela 5, estão indicadas as condições da fase de *seeding* e de crescimento.

Tabela 5 – Resumo das condições dos vários tipos de *seeding* propostos e das condições de fase de crescimento.

Amostra	Seeding			Crescimento				
	Diamante	Método	Tempo [min]	Pressão [torr]	Temp. [°C]	Tempo [min]	Altura* [mm]	CH ₄ /H ₂ [%]
A1	Natural	Suspenso	20	25	800	120	8	1
A2	Sintético	Suspenso	20	25	800	120	8	1
A3	Natural	Fundo	20	25	800	120	8	1
A4	Sintético	Fundo	20	25	800	120	8	1

* Distancia da superfície da amostra aos filamentos

Uma vez analisadas as amostras através do SEM obtivemos as imagens representadas na Figura 20.

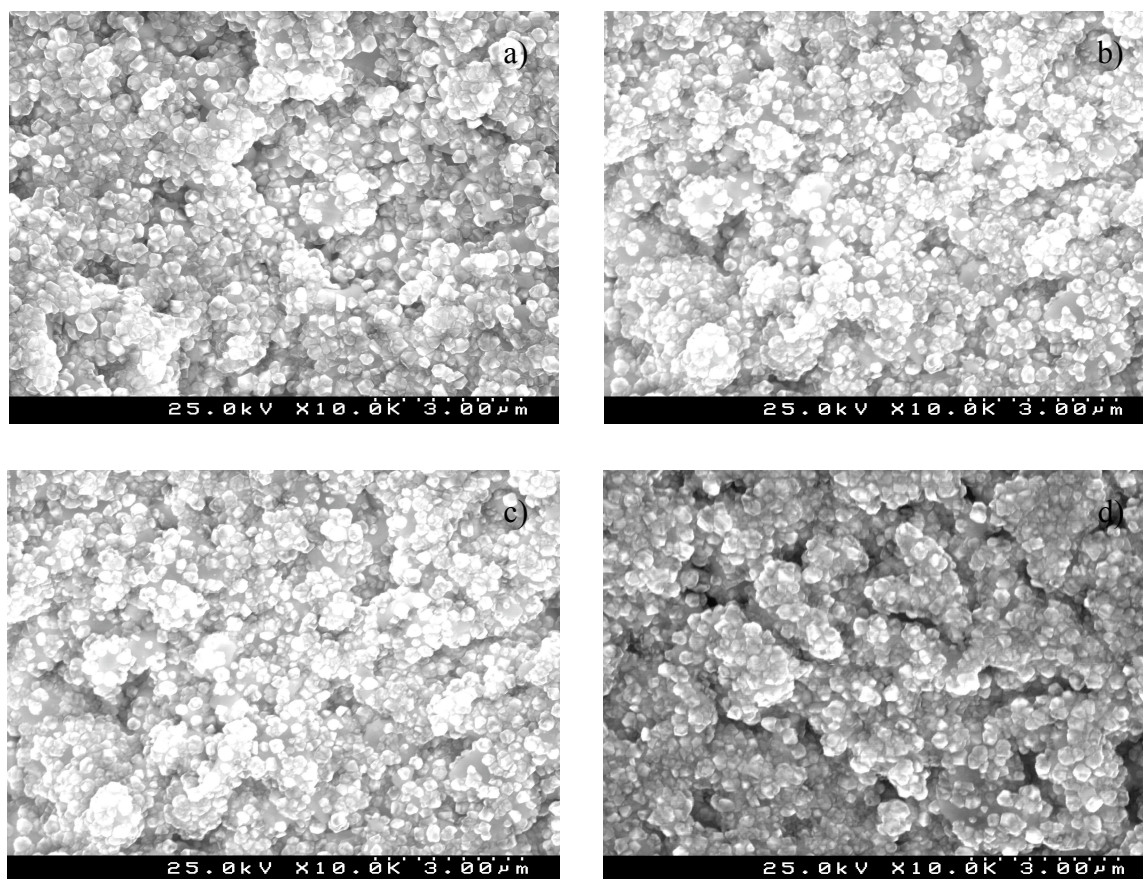


Figura 20 – Fotos SEM das amostras sujeitas a seeding com a) diamante natural suspenso, b) diamante sintético suspenso, c) diamante natural no fundo e d) diamante sintético no fundo.

Em qualquer uma das amostras, o filme apresenta-se com cristais bem definidos e homogêneos. Contudo, observa-se que o seeding na amostra com diamante natural colocada em suspensão (Figura 20 a)) o filme é o mais fechado. A análise à

homogeneidade das amostras revelou ainda que a amostra da Figura 20 a) apresentou um filme homogéneo em toda a extensão da superfície. Em termos decisivos este é o factor mais importante uma vez que interessa obter deposições homogéneas em peças com grande área de superfície.

Assim o método de seeding utilizado será feito com a amostra suspensa numa solução de pós de diamante natural.

Capítulo 3

Este capítulo é destinado, numa primeira parte, à apresentação e discussão de resultados do comportamento do reactor em diferentes condições de deposição. A segunda parte, é dedicada ao crescimento de filmes de diamante, em substratos de metal duro. A morfologia e qualidade dos filmes obtidos será depois analisada através das técnicas de Raman e SEM respectivamente.

3. Caracterização do comportamento do reactor HFCVD

Parte deste trabalho foi destinada ao estudo do comportamento e reprodutibilidade de um reactor HFCVD, para uma gama de pressões, temperaturas e concentrações gasosas.

3.1.1. Controlo da temperatura dos filamentos através da potência

Para o estudo da temperatura dos filamentos, usou-se um pirómetro óptico ($\epsilon=0.55$, emissividade do carboneto de tântalo, TaC [24]) para o registo da temperatura na gama de potências entre 160 e 210 W por filamento.

A gama de pressões neste trabalho, foi escolhida dentro da gama que abrangesse os pontos críticos de crescimento; estes pontos foram baseados nas experiências conduzidas por S. Schwarz *et al.* [68], quando estudou a dependência da taxa de crescimento, qualidade e morfologia de filmes depositados por HFCVD. Na Tabela 6 encontram-se as condições de trabalho utilizadas durante os ensaios. Para cada potência utilizada foram utilizadas as concentrações de 0.25, 0.5 e 1% CH₄/H₂ e cinco pontos de pressão, 5, 15, 25, 35 e 55 torr.

Tabela 6 – Tabela resumo dos valores considerados no estudo da temperatura dos filamentos.

Potência por Filamento [W]	Pressão [torr]					Concentração de Gases [%CH ₄]		
160	5	15	25	35	55	0.25	0.5	1
170	5	15	25	35	55	0.25	0.5	1
180	5	15	25	35	55	0.25	0.5	1
190	5	15	25	35	55	0.25	0.5	1
200	5	15	25	35	55	0.25	0.5	1
210	5	15	25	35	55	0.25	0.5	1

O procedimento experimental foi o seguinte: para cada uma das combinações possíveis de potência, pressão e concentração gasosa usou-se um conjunto de filamentos novos que foram carburados durante 3 h. Este tempo, foi resultado da análise ao comportamento de filamentos de tântalo durante a carburação, e que foi descrita no ponto 1.5.

A Figura 21 indica a temperatura média dos filamentos quando são sujeitos à gama de potências entre os 160 e os 210 W, para pressões entre os 5 e 55 torr, e concentrações de 0.25, 0.5 e 1% de CH_4/H_2 .

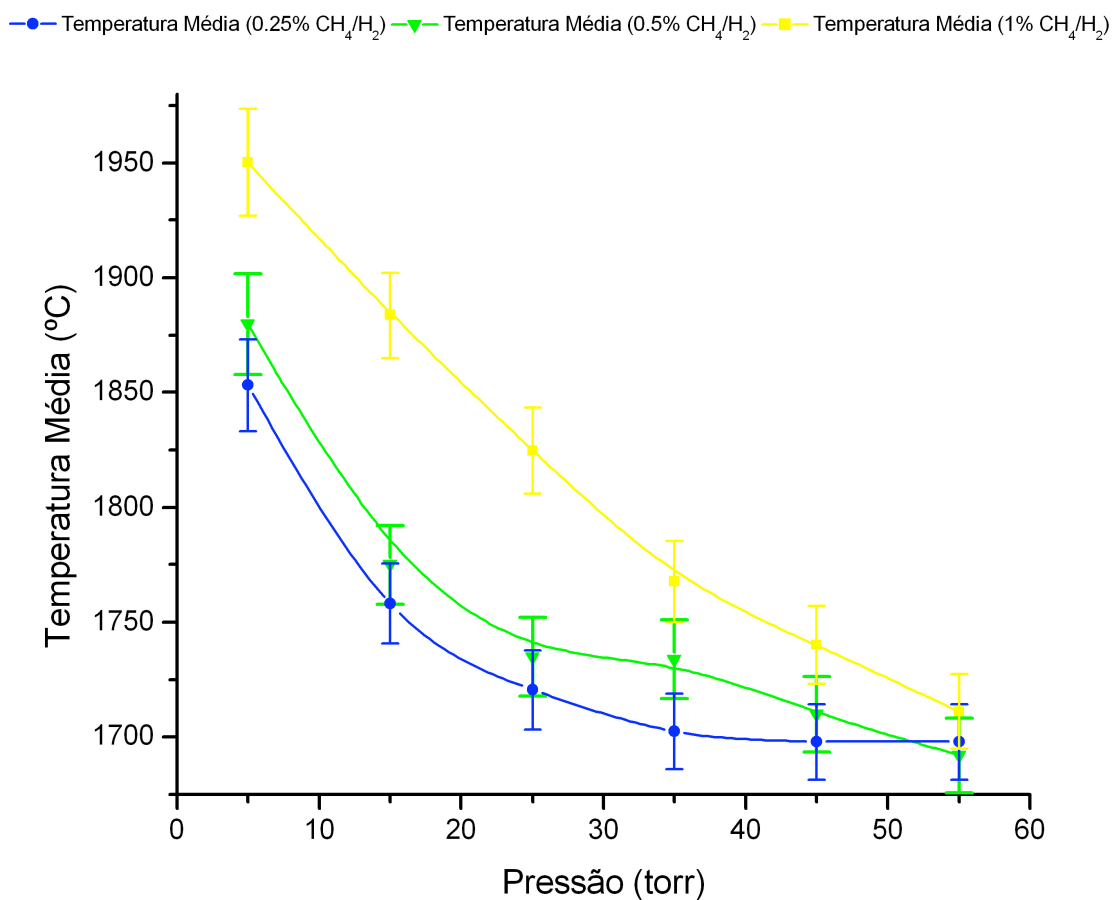


Figura 21 – Gráfico conjunto ilustrativo do comportamento da temperatura média dos filamentos para a gama de potências aplicadas ao longo da pressão.

O efeito do aumento da pressão na temperatura da superfície, revela-se inversamente proporcional; para qualquer uma das pressões, o aumento da pressão faz decrescer a temperatura do filamento para a mesma potência e concentração aplicada. Este comportamento poderá estar associado à diminuição do percurso livre médio, conduzindo ao aumento do número de choques das moléculas do gás, com a superfície do filamento, aumentando a sua convecção.

Ainda sobre o efeito da pressão, observa-se que para a concentração de 0.25% CH_4/H_2 a temperatura decresce exponencialmente estabilizando de seguida, comportamento que não se observa para concentrações mais altas, dentro dos valores de pressão considerados. Este comportamento está relacionado com a difusão de carbono na superfície do filamento.

Um dos efeitos da variação da concentração de CH_4/H_2 , é a variação de resistência do filamento, que ocorre pela transformação do material de Ta em TaC. Como referido no ponto 1.5, a difusão de carbono no filamento é proporcional ao aumento da concentração da fase carborígena, CH_4 , na vizinhança do filamento, o que significa que o aumento da percentagem de CH_4 na mistura, favorece a carburação do filamento aumentando com isso a sua resistência eléctrica [24]. Este efeito é possível de observar nas imagens SEM obtidas de três filamentos carburados, nas mesmas condições de potência e pressão para 0.25 (Figura 22 a)), 0.5 (Figura 22 b)), e 1% de CH_4/H_2 (Figura 22 c)).

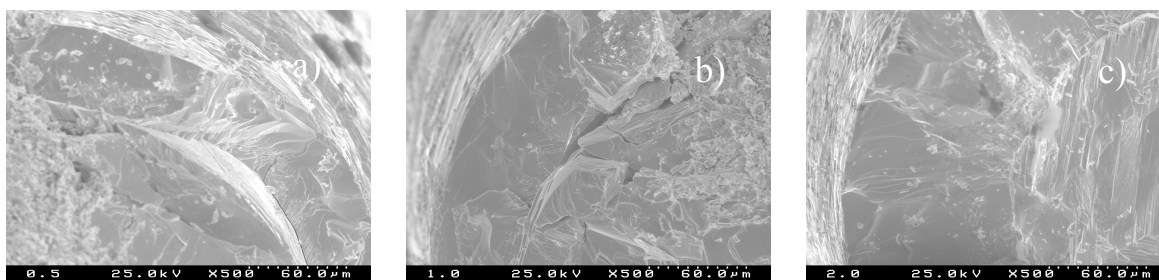


Figura 22 – Imagem SEM de um filamento usado para uma potência de 180W, pressão de 25 torr e uma concentração de a) 0.25, b) 0.5 e c) 1% CH_4/H_2 .

O núcleo representa o Ta, e a camada exterior, que aumenta de espessura para maiores concentrações de metano é TaC.

3.1.2. Comportamento dos filamentos para temperaturas fixas do substrato

A temperatura do substrato é uma das variáveis mais importantes, uma vez que durante o processo de deposição, não se devem atingir temperaturas que ponham em causa a integridade da microestrutura do material, ou que não sejam suficientes para haver a reacção à superfície do substrato, que inicia o processo da formação do filme de diamante.

No caso do metal duro (WC-Co), quanto mais alta for a temperatura do substrato, maior a probabilidade da ocorrência de difusão de cobalto para a superfície do filme. Foi verificado através de SEM (Figura 23), e análise EDS, que para a temperatura de 850 °C existe

difusão de cobalto, para a superfície do filme. Este é um efeito indesejado, uma vez que, sendo o cobalto um elemento grafitizante, compromete a qualidade do filme e a adesão ao substrato [123]. Para temperaturas inferiores a 800 °C não se verificou a presença de cobalto por análise EDS, pelo que essa será a temperatura máxima de trabalho.

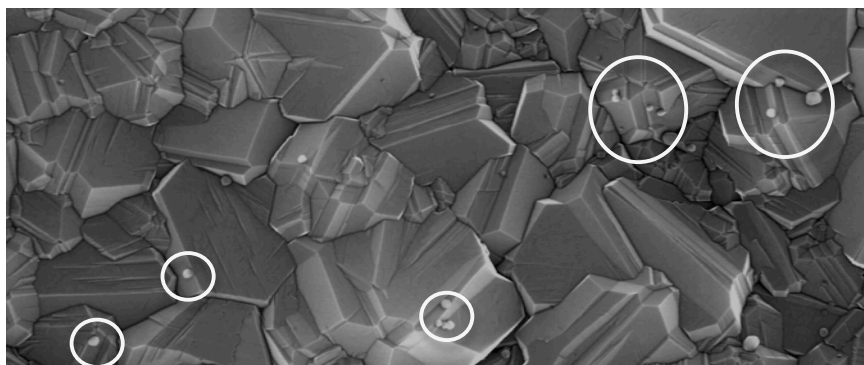


Figura 23 – Imagem SEM de uma amostra de metal duro com um depósito de diamante efectuado à temperatura de 850°C, 1% CH₄/H₂, e 15 torr.

A Figura 23 revela um filme com cristais com boa geometria e distribuição, contudo existe a difusão de cobalto, que está assinalado pelos círculos.

De modo a analisar a resposta da potência necessária para temperaturas fixas de substrato, foi elaborado um conjunto de testes em condições de trabalho distintas, resumidas na Tabela 7.

Tabela 7 – Tabela resumo das gamas de valores estudados para o estudo da potência por filamento necessária para manter a temperatura do substrato constante.

Pressão [torr]	Temperatura do Substrato [°C]			Concentração de Metano [%CH ₄ /H ₂]		
5	700	750	800	0.25	0.5	1
15	700	750	800	0.25	0.5	1
25	700	750	800	0.25	0.5	1
35	700	750	800	0.25	0.5	1
55	700	750	800	0.25	0.5	1

Para cada valor de pressão, foram realizados ensaios com várias combinações de temperatura de substrato e concentrações de %CH₄/H₂. Os valores da potência foram

registados apenas no final dos ensaios, com 3 h de duração, de modo a garantir a estabilização dos filamentos, discutida no ponto 1.5.

Na Figura 24 está representada a variação da potência por filamento ao longo da pressão para as concentrações de 0.25, 0.5 e 1% CH₄/H₂.

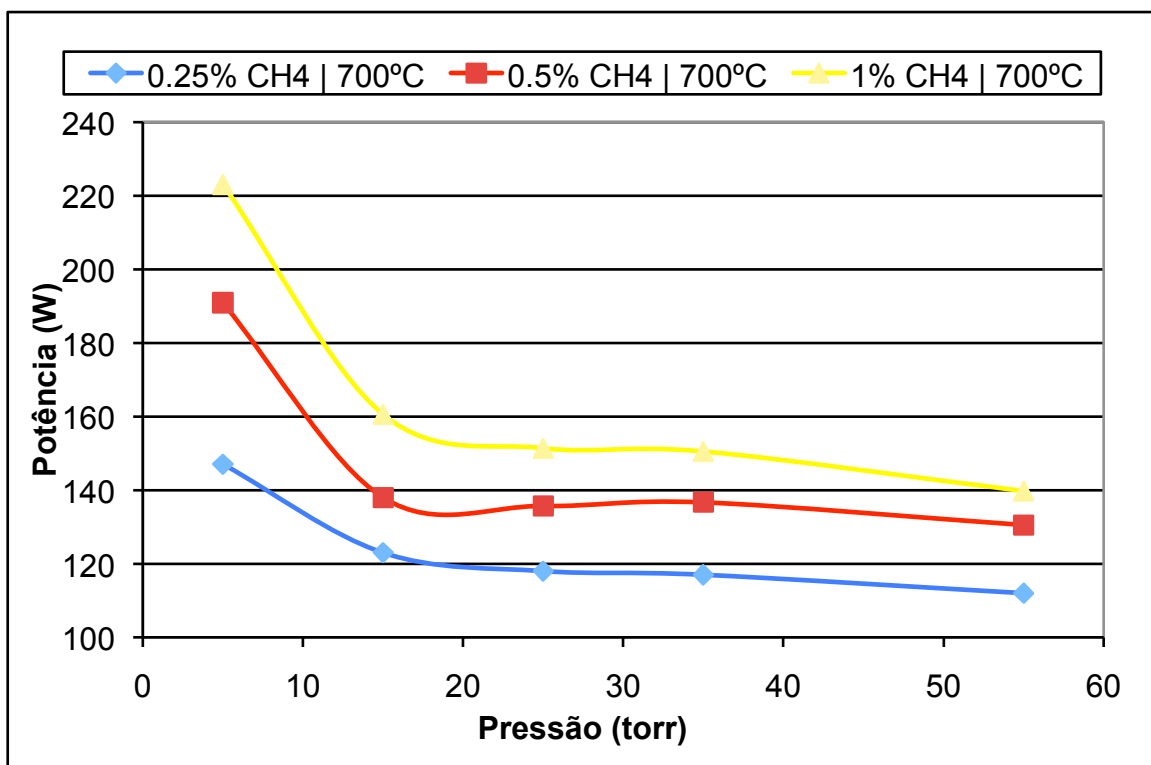


Figura 24 – Influência quantidade de metano na mistura gasosa ao longo da pressão na potência necessária por filamento para manter o substrato à temperatura constante de 700 °C para as concentrações de 0.25, 0.5 e 1% de CH₄/H₂.

Os valores indicam que, a potência necessária de fornecer aos filamentos para manter a temperatura de deposição constante, decresce com o aumentar da pressão de forma exponencial entre 5 e 15 torr, e de forma linear entre 15 e 55 torr. Este comportamento poderá estar associado ao aumento da concentração de H^{*} na superfície da amostra, resultante da diminuição do percurso livre médio do gás. Por sua vez, o aumento da concentração de H^{*} é responsável pelo aumento da recombinação de H^{*} em H₂ na superfície. A reacção de recombinação é exotérmica, e considerada como a principal fonte de aquecimento do substrato [34]-[35].

O aumento do teor de metano na amostra, implica maior consumo de energia por filamento para o mesmo valor de temperatura do substrato. Este efeito poderá dever-se à diminuição de H₂ presente na mistura, propiciando a redução da concentração de H^{*} na superfície da

amostra e com isso, a diminuição do seu aquecimento. Uma vez que o sistema trabalha em malha fechada, este vai compensar a potência de modo a atingir a temperatura de substrato pretendida.

Na Figura 25 e Figura 26 está representada a variação da potência necessária para manter a temperatura do substrato, a 750 °C e 800 °C respectivamente, ao longo da pressão e para as três concentrações de %CH₄/H₂.

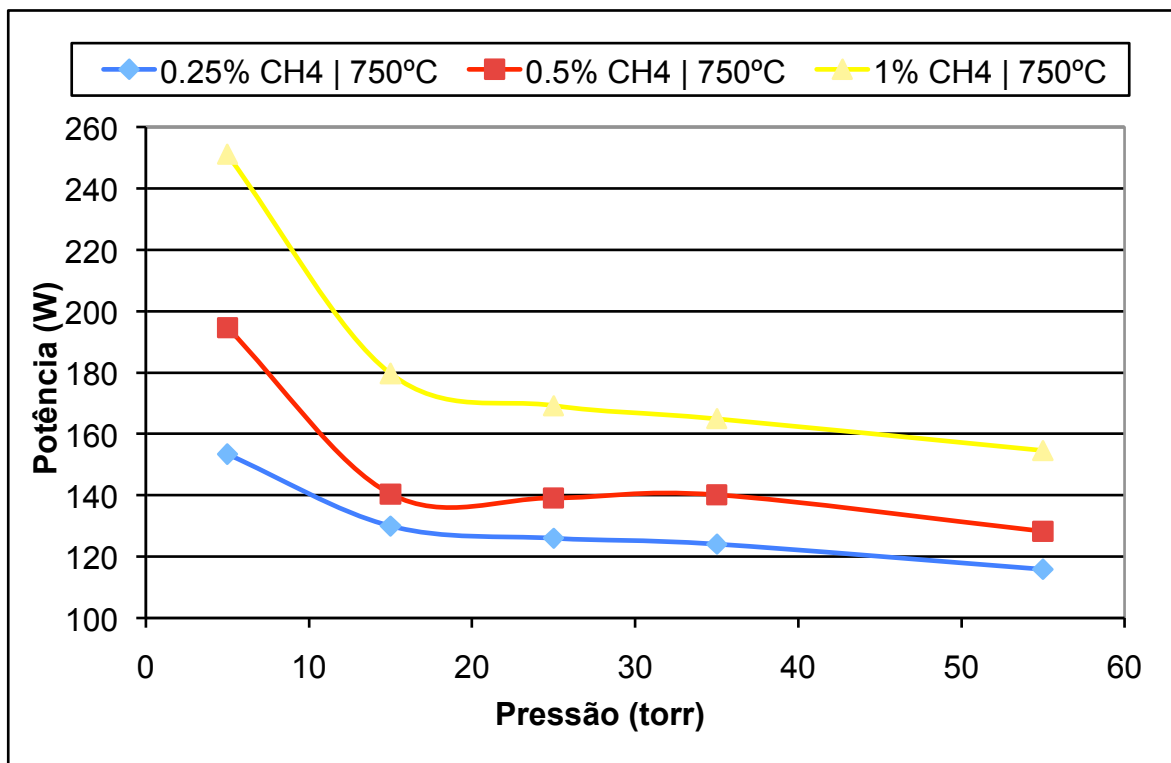


Figura 25 – Influência quantidade de metano na mistura gasosa ao longo da pressão na potência necessária por filamento para manter o substrato à temperatura constante de 750 °C para as concentrações de 0.25, 0.5 e 1% de CH₄/H₂.

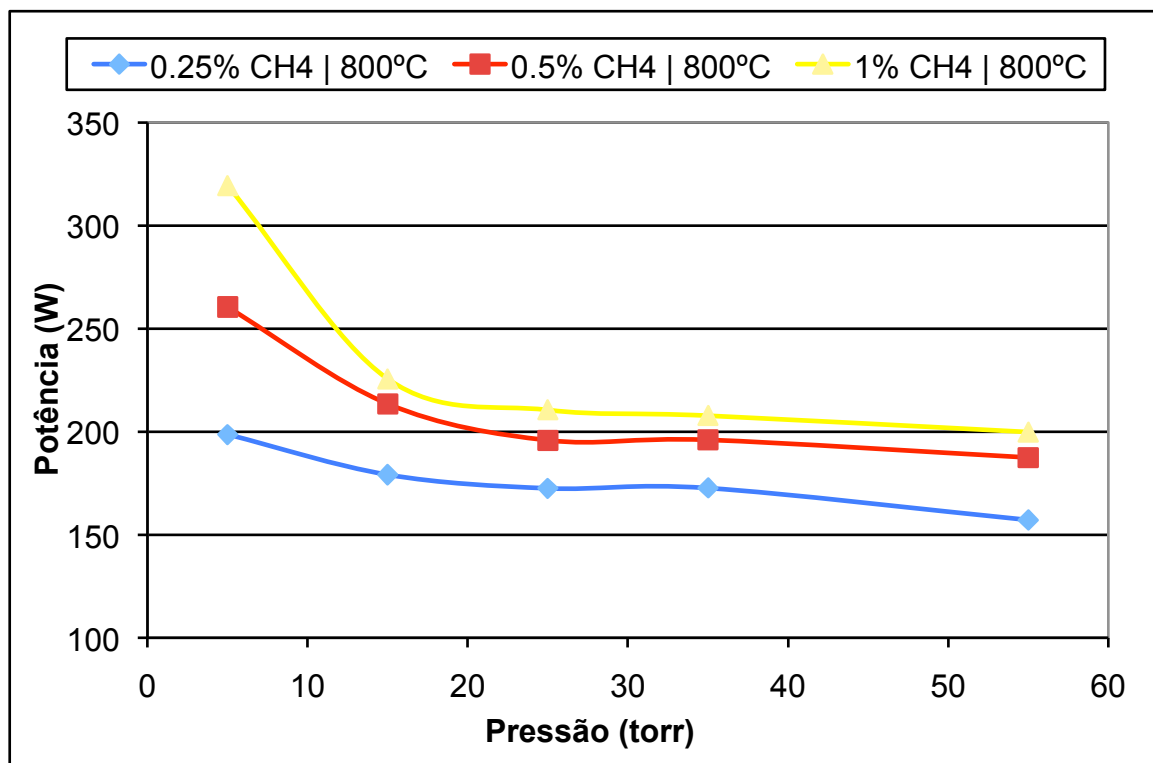


Figura 26 – Influência quantidade de metano na mistura gasosa ao longo da pressão na potência necessária por filamento para manter o substrato à temperatura constante de 800 °C para as concentrações de 0.25, 0.5 e 1% de CH₄/H₂.

O aumento da potência necessária, também se verifica para o aumento da temperaturas desejada no substrato. A dissociação de hidrogénio à superfície do filamento é directamente proporcional à sua temperatura, logo, o aumento da temperatura de filamento conduzirá a um aumento da concentração de H^{*} possível de reagir à superfície da amostra.

Para as três temperaturas, verifica-se que a variação da potência requerida na zona dos 15 aos 55 torr está dentro de um intervalo de 20 a 30 W. A influência desta variação na temperatura do filamento é da ordem dos 40-60 °C.

3.2. Caracterização morfológica de filmes HFCVD

Nesta secção, iremos analisar a influência de determinadas condições de deposição na morfologia dos filmes obtidos. Para as condições em que se estudou o comportamento do reactor, serão crescidos filmes de diamante, durante 3 h, em substratos de metal duro, para posterior estudo da morfologia.

A primeira parte da apresentação dos resultados experimentais relativos ao estudo da morfologia das amostras com filmes de diamante, é dedicada às análises do espectro Raman de cada uma delas.

A segunda parte, será dedicada à apresentação das imagens SEM e análise de alguns dos filmes obtidos. A escolha foi feita com base na informação transmitida pelas análises Raman, pelo que, apenas serão apresentadas as amostras que evidenciam comportamentos relevantes.

3.2.1. Espectroscopia de Raman

Os espectros obtidos nas condições de trabalho definidas serão divididos em três secções, uma por cada temperatura onde se pode ver a influência das concentrações empregues e a evolução da qualidade e da proporção das fases presentes ao longo da gama de pressões.

No âmbito deste trabalho a análise dos espectros de Raman vai ser dirigida à qualidade e quantidade da fase de diamante, sp^3 , em relação às fases mais desordenadas de carbono que possam coexistir nos filmes depositados.

3.2.1.1. Espectros Raman para as amostras obtidas a 700 °C

Na Figura 27, estão apresentados os espectros para a concentração de 0.5% CH_4/H_2 , e por ordem crescente entre a pressão de 5 e 55 torr, para uma temperatura do substrato de 700°C.

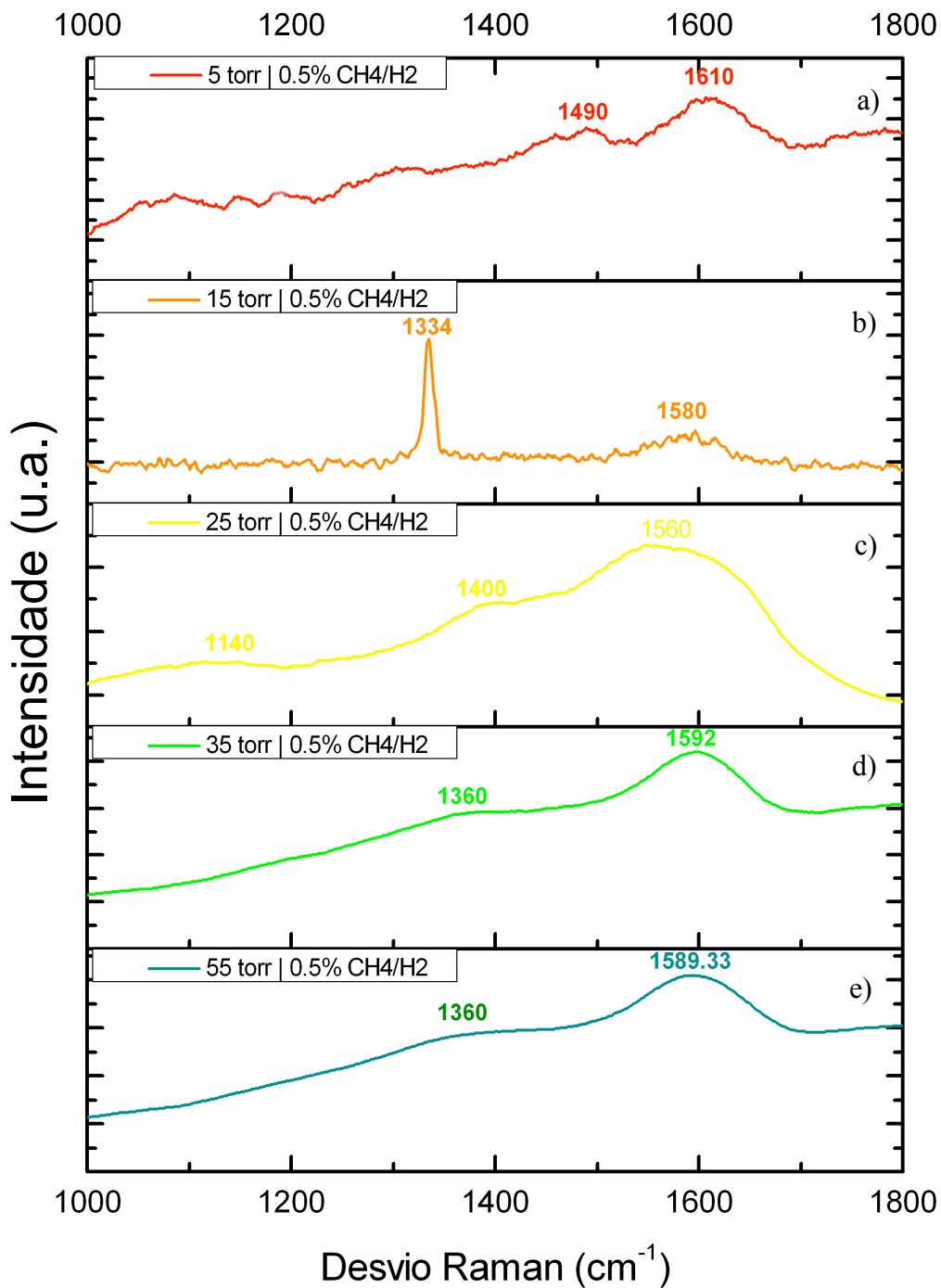


Figura 27 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 700 °C, para uma concentração de 0.5% CH₄/H₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr.

Na gama de pressões estudadas, apenas a 15 torr se verifica o pico que caracteriza o diamante (Figura 27 b)).

Às outras pressões, verifica-se apenas a presença de fases amorfas do carbono sendo a mais comum a grafite desordenada (≈ 1360 cm⁻¹), presente a 35 (Figura 27 d)) e 55 torr

(Figura 27 e)). Verifica-se ainda que para essas pressões a fase predominante está na zona dos $\approx 1560 - \approx 1610 \text{ cm}^{-1}$.

Na Figura 28 estão os espectros Raman obtidos da análise às amostras depositadas a 700°C com uma concentração de 1% CH_4/H_2 nas cinco pressões consideradas.

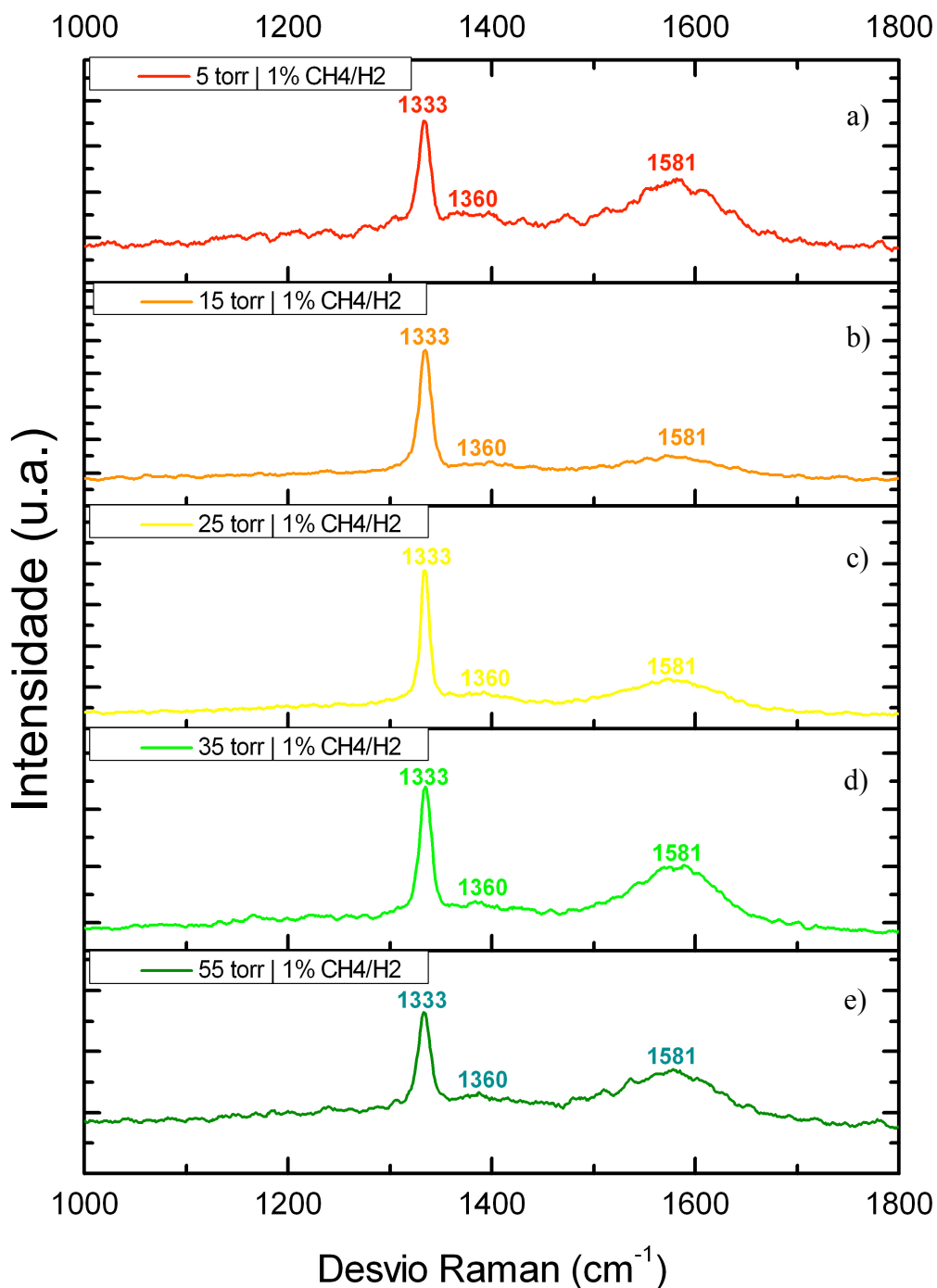


Figura 28 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 700°C , para uma concentração de 1% CH_4/H_2 para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr

Os espectros revelam a que o aumento da concentração de %CH₄/H₂ provocam uma evolução na proporção de diamante na amostra para todas as pressões estudadas.

Em relação à fase sp² presente na amostra, observa-se a presença de grafite desordenada ($\approx 1360\text{ cm}^{-1}$) e grafite cristalina ($\approx 1581\text{ cm}^{-1}$).

Qualitativamente nota-se uma evolução na relação das intensidades entre o pico de diamante e os picos que caracterizam a presença de grafite. Entre 5 (Figura 28 a)) e 15 torr (Figura 28 b)) existe uma diminuição das bandas de fase amorfa, voltando depois a aumentar gradualmente entre 15 e 55 torr. O aumento da fase sp², pode estar associado à diminuição do livre percurso médio que resulta num decréscimo do “etching” provocado pelos choques de H^{*} atômico com a superfície da amostra.

As amostras depositadas à concentração de 0.25% CH₄/H₂ não serão apresentadas, uma vez que são em tudo idênticas às obtidas à concentração de 0.5% CH₄/H₂.

3.2.1.2. Espectros Raman para as amostras obtidas a 750°C

Na Figura 29 estão apresentadas as análises espectrais das superfícies das amostras à temperatura de 750°C, concentração de 0.25% CH₄/H₂ e para os pontos de pressão considerados.

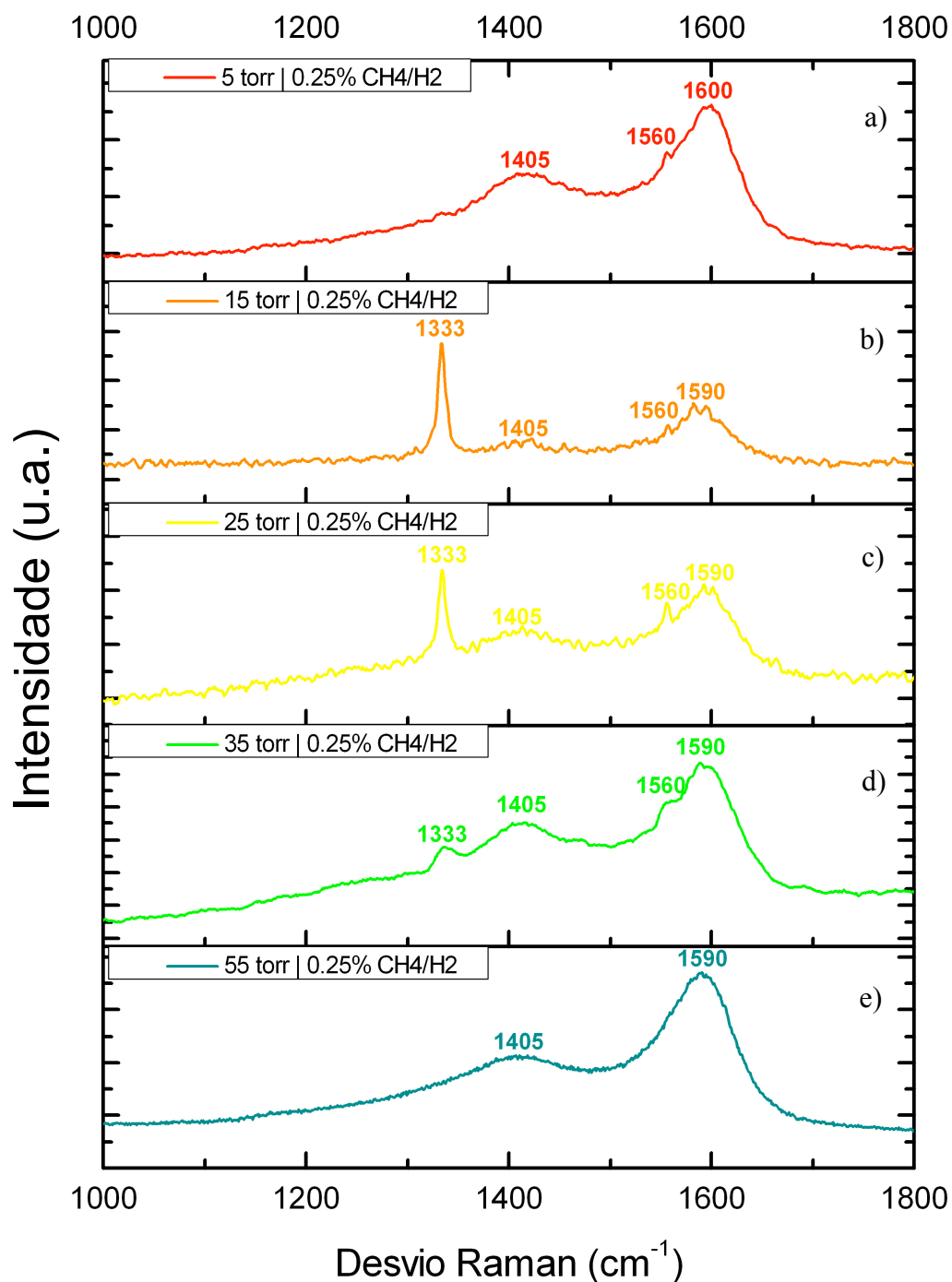


Figura 29 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 750 °C, para uma concentração de 0.25% CH₄/H₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr

Tal como nas amostras depositadas a 700 °C para 1% de CH₄/H₂ (Figura 28), verifica-se que a pressão têm uma importância crítica na proporção entre as fases sp³ e sp² presentes nos filmes depositados. Para esta série de amostras, existe um decréscimo considerável da grafite entre 5 (Figura 29 a)) e 15 torr (Figura 29 b)). Com o aumento da pressão entre 15 e 35 torr (Figura 29 b) – d)), verifica-se um aumento gradual nas fases de grafite e amorfas

presente na amostra. Para 55 torr (Figura 29 e)), tal como a 5 torr, não se verifica a presença da fase de diamante.

Na Figura 30, são visíveis os espectros Raman dos filmes à temperatura de 750 °C, para uma concentração de 0.5% CH₄/H₂ e para cada um dos 5 valores de pressão considerados.

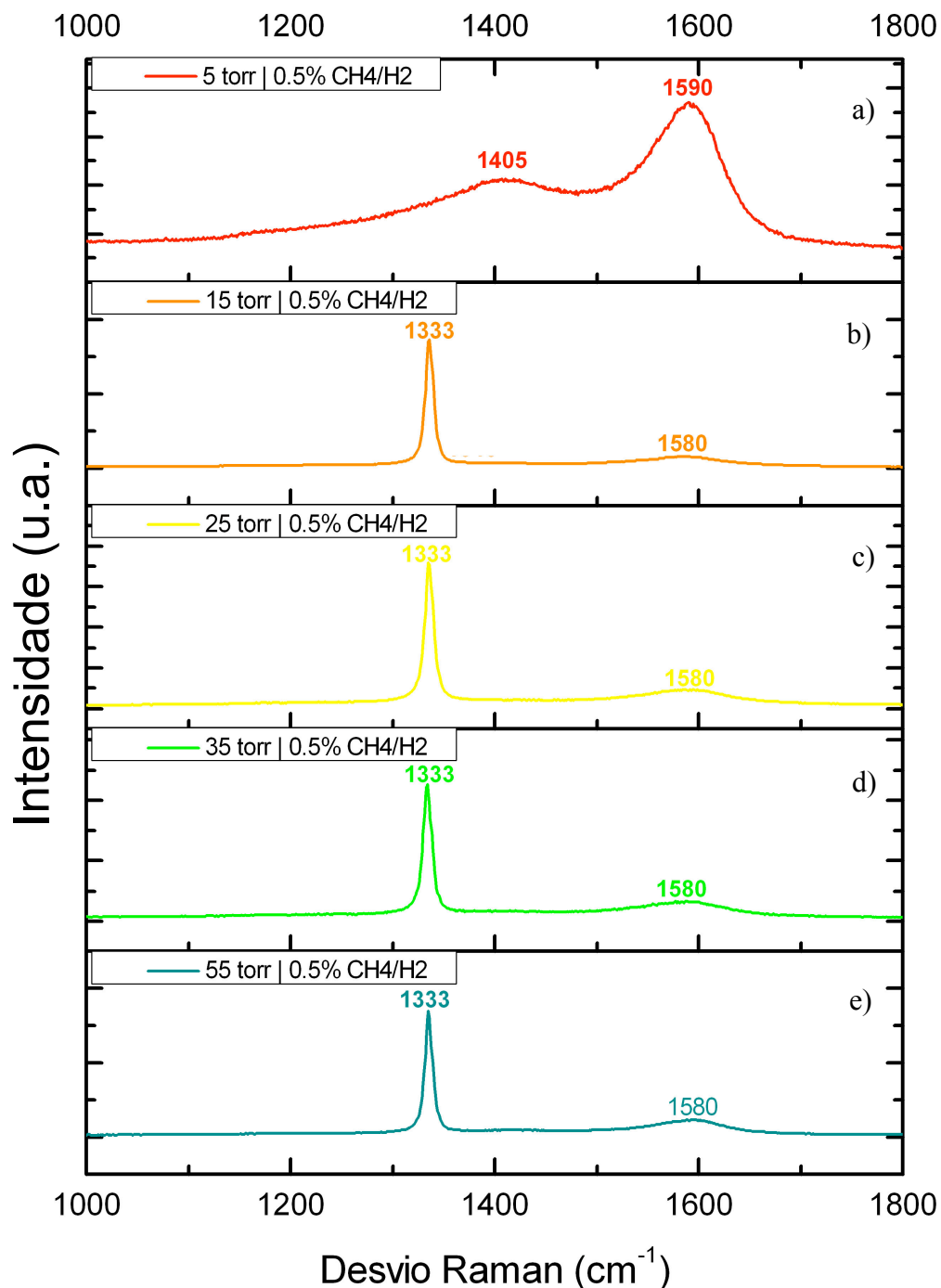


Figura 30 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 750 °C, para uma concentração de 0.5% CH₄/H₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr

Para estas condições de deposição, apenas para 5 torr (Figura 30 a)) não se verifica a presença da fase de diamante no filme depositado. Para qualquer uma das outras pressões, verifica-se um pico, a 1333 cm^{-1} , com uma boa relação de intensidades em relação aos picos das fases amorfas e uma banda estreita. Tal como na série de 750 °C a 0.5% CH_4/H_2 , também nesta série é visível, que o tamanho da banda que caracteriza a grafite cristalina ($\approx 1580\text{ cm}^{-1}$), aumenta entre 15 e 55 torr.

Na Figura 31 estão os espectros Raman, obtidos para os filmes depositados obtidos a 750 °C e para uma concentração de 1% de CH_4/H_2 , para pontos de pressão entre 5 e 55 torr.

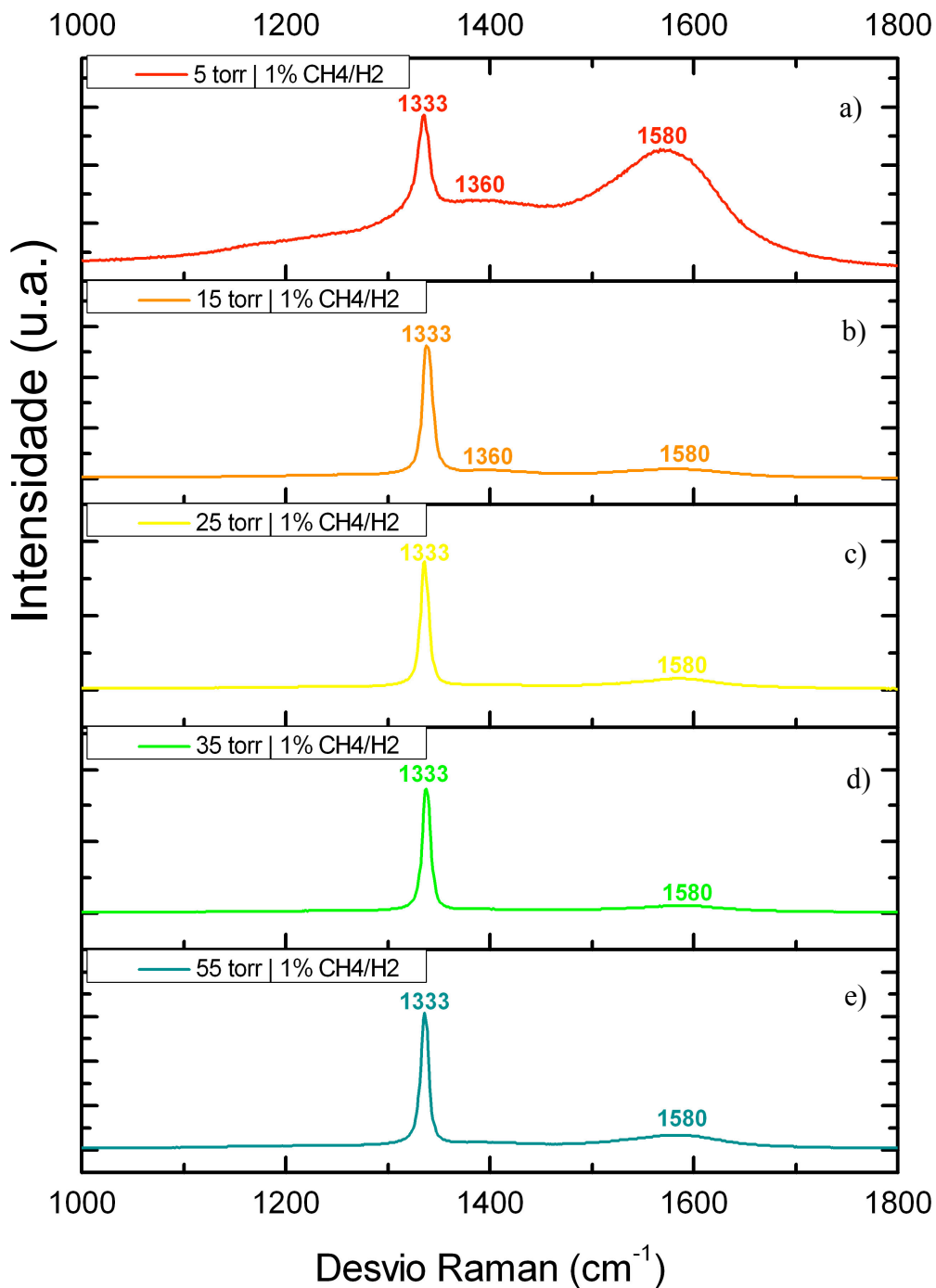


Figura 31 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 750 °C, para uma concentração de 1% CH₄/H₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr

Novamente, existem comportamentos que se repetem e que começam a caracterizar o comportamento do reactor HFCVD na deposição de filmes de diamante. A 5 torr (Figura 31 a)), observa-se o espectro que revela a menor relação de intensidade de picos, entre o pico que caracteriza o diamante e os restantes. Já à pressão de 15 torr verifica-se um

aumento na relação entre a intensidade do pico do diamante e dos restantes picos (Figura 31 b)).

Entre 15 (Figura 31 b)) e 55 torr (Figura 31 e)) as diferenças são quase imperceptíveis na relação de intensidade de picos, mas, estas fazem prever uma boa qualidade do filme.

A comparação do espectro obtido para 5 torr, a 750 °C para as concentrações de 0.5% CH₄/H₂ (Figura 30 a)) e 1% CH₄/H₂ (Figura 31 a)) percebe-se claramente a influência da concentração gasosa para as mesmas condições de temperatura e pressão. O aumento da %CH₄/H₂ faz aumentar a relação de intensidades entre o pico de diamante e os picos que caracterizam as outras fases de carbono, o que faz prever um aumento da proporção de diamante.

3.2.1.3. Espectros Raman para as amostras obtidas a 800°C

Nesta secção, e à semelhança das anteriores estão apresentados os espectros para amostras revestidas para uma temperatura de substrato fixa de 800 °C, para concentrações de 0.25, 0.5 e 1% de CH₄/H₂ para os pontos de pressão de 15, 25, 35 e 55 torr. A série de espectros está apresentada na Figura 32.

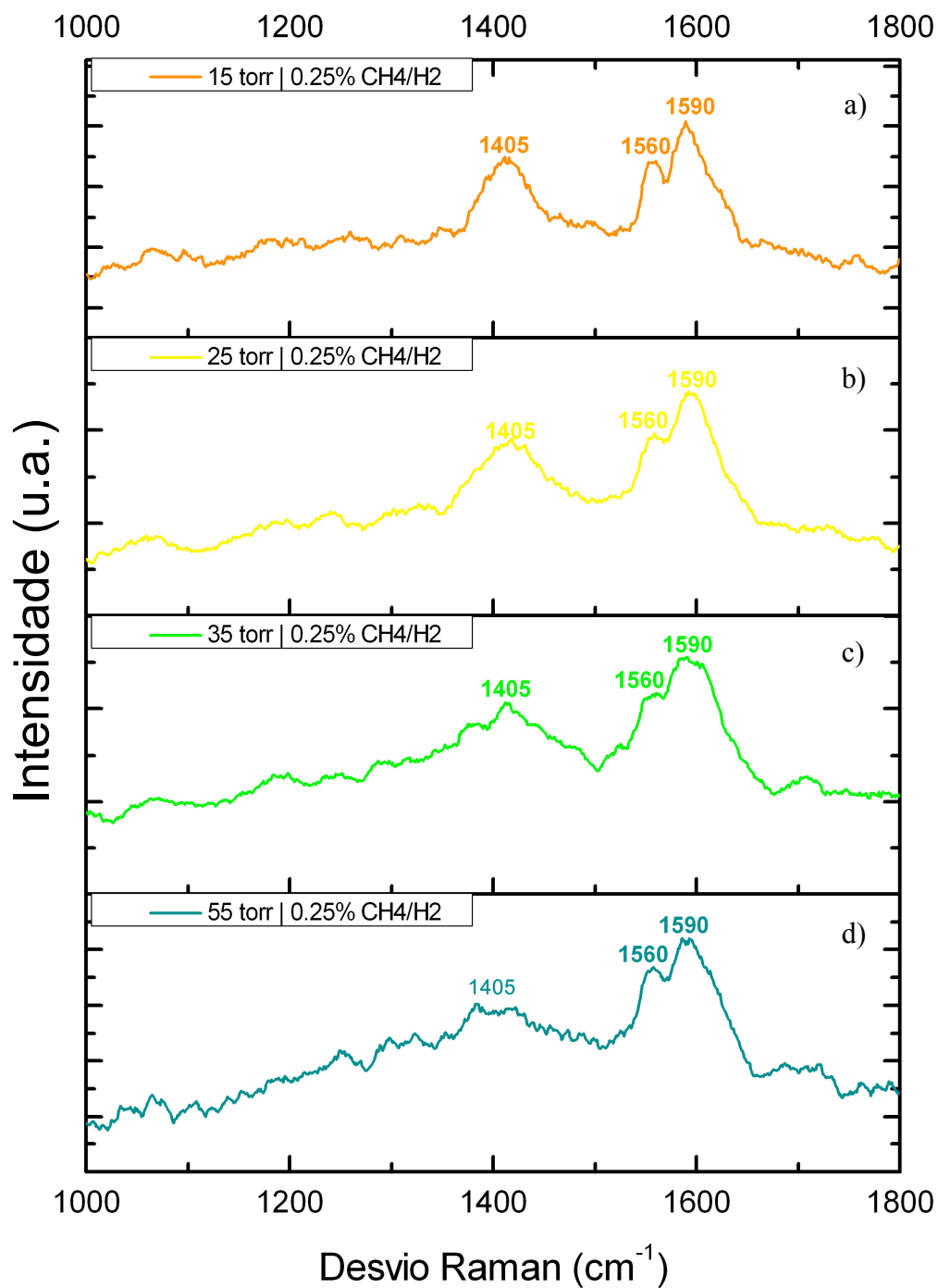


Figura 32 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 800 °C, para uma concentração de 0.25% CH_4/H_2 para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr

Para uma temperatura de substrato de 800 °C e à concentração mínima de metano usada, 0.25% CH_4/H_2 , em qualquer dos pontos de pressão estudados não se observa o pico que caracteriza a presença da fase de diamante na superfície da amostra.

A série de espectros Raman seguinte corresponde às amostras depositadas a 800 °C, para uma concentração de 0.5% CH₄/H₂. Na Figura 33 estão os espectros correspondentes às pressões consideradas entre 5 e 55 torr.

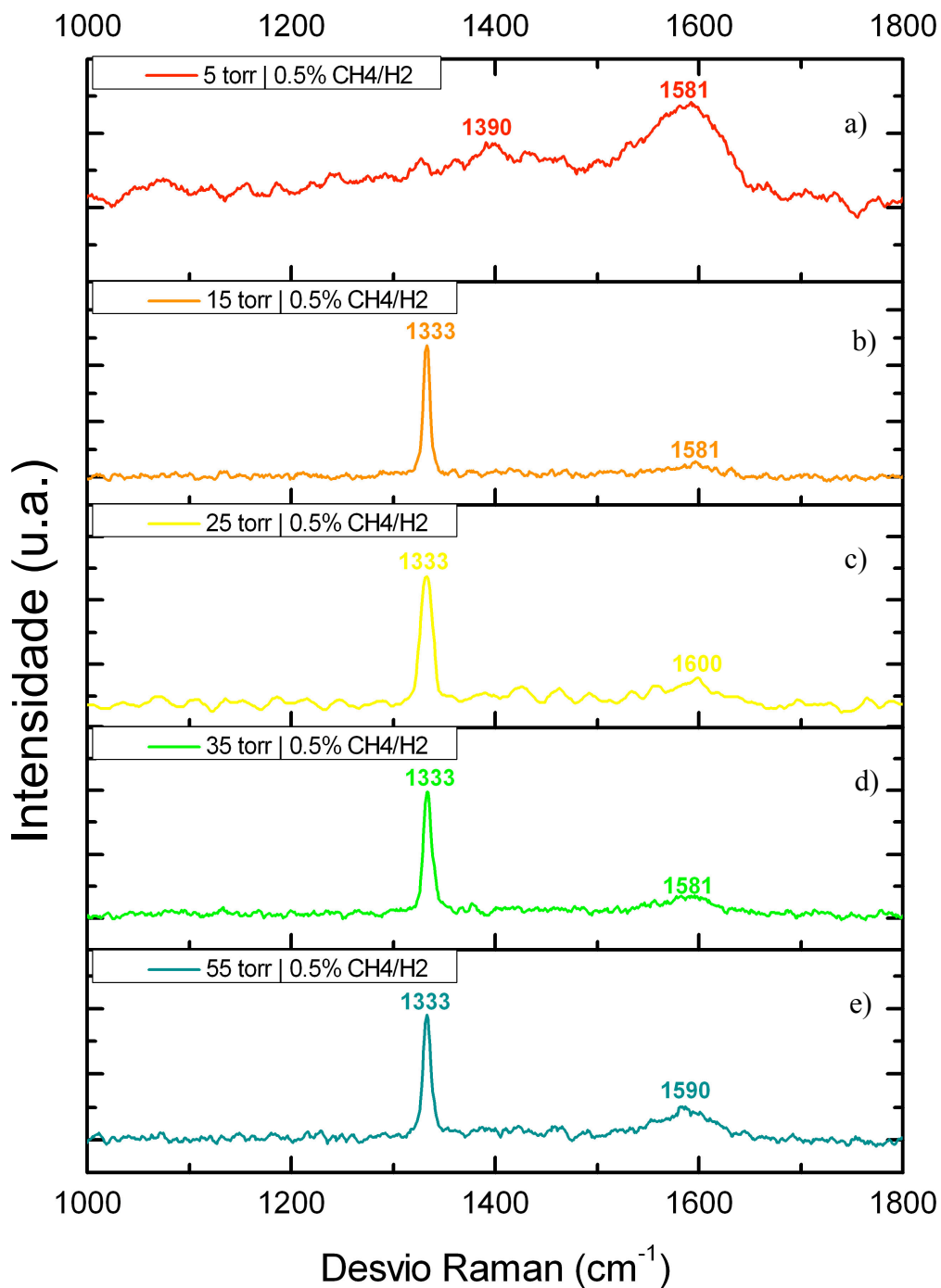


Figura 33 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 800 °C, para uma concentração de 0.5% CH₄/H₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr

A (Figura 33 a)) demonstra que mesmo aumentado a temperatura do substrato, que poderá aumentar a reacção de recombinação de H^* à superfície, para a pressão de 5 torr a proporção de diamante é sempre pouca ou nenhuma.

De 15 (Figura 33 b)) a 55 torr (Figura 33 e)) observa-se que o pico de diamante ($\approx 1333\text{ cm}^{-1}$) está bem definido e com uma boa proporção face às outras fases de carbono. Como já visto em séries anteriores verifica-se ainda, que o aumentar da pressão faz diminuir a intensidade de picos relativa entre a fase sp^3 e as fases amorfas (grafite cristalina $\approx 1581\text{ cm}^{-1}$, grafite microcristalina - banda G $\approx 1590\text{ cm}^{-1}$ e carbono altamente desordenado ≈ 1600 e 1350 cm^{-1}).

A série seguinte, a última, foi realizada para uma temperatura do substrato de $800\text{ }^\circ\text{C}$ para a concentração máxima considerada, 1% CH_4/H_2 . Os espectros estão representados na Figura 34 para as pressões consideradas na gama dos 5 aos 55 torr.

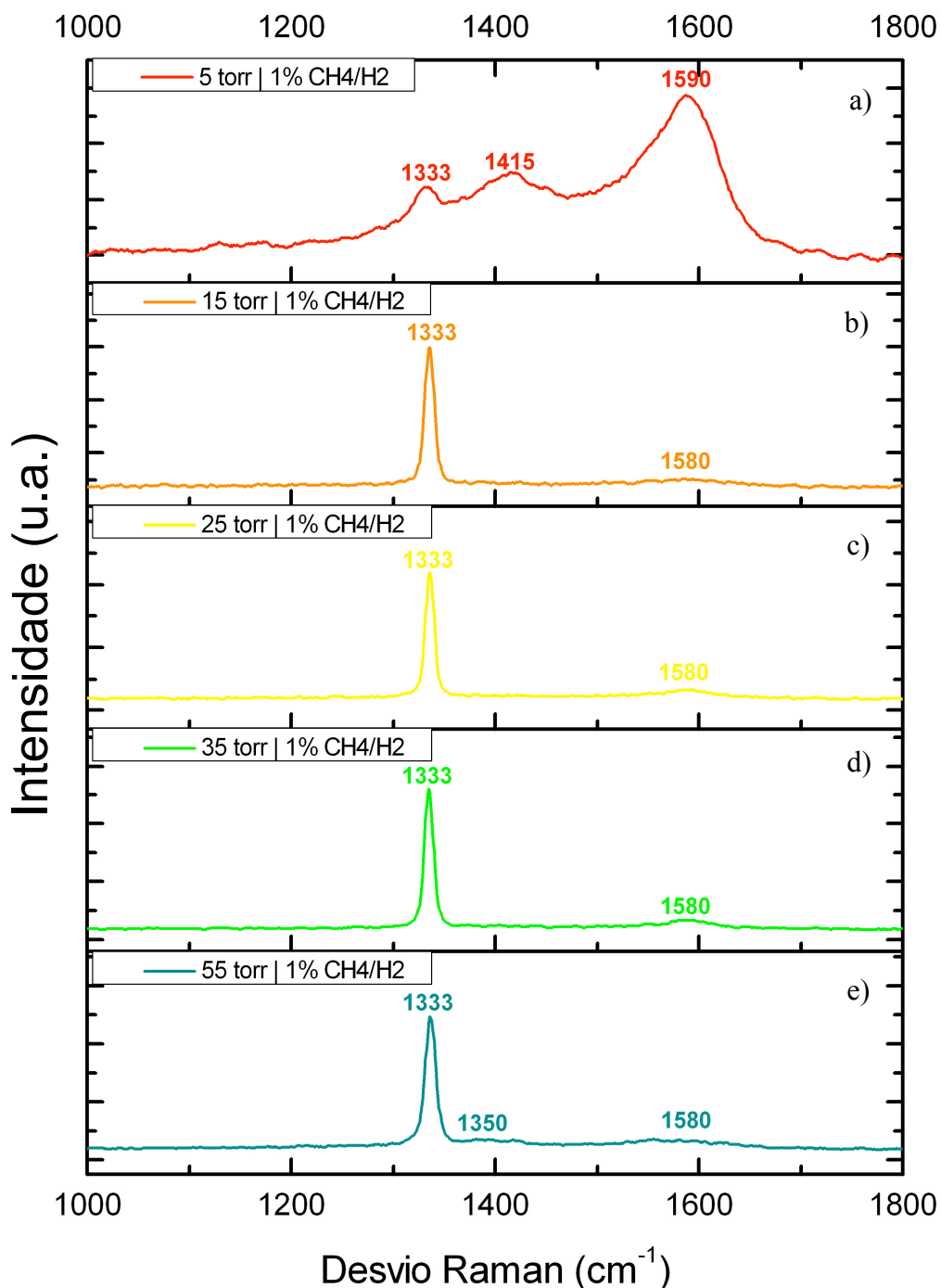


Figura 34 – Espectros Raman para os substratos revestidos a 800 °C, para uma concentração de 1% CH₄/H₂ para as pressões de a) 5, b) 15, c) 25, d) 35 e e) 55 torr

O espectro Raman da superfície da amostra obtida a 5 torr (Figura 34 a)), mostra que o aumento da concentração de 0.5 para 1% CH₄/H₂, para a mesma temperatura de substrato e pressão, resulta na formação da estrutura sp³ do carbono. No entanto a relação entre as intensidades de picos indica um filme de baixa qualidade.

Entre os 15 (Figura 34 b)) e os 55 torr (Figura 34 e)), tal como para concentrações mais baixas, verificam-se espectros que fazem prever filmes de boa qualidade.

3.2.1.4. Proporção e qualidade do diamante

Por forma a comparar a proporção de diamante em relação a outras fases de carbono presentes na amostra, foi usado o parâmetro de qualidade que semi-quantifica a proporção de diamante no filme. Para os espectros que revelaram o pico da estrutura sp^3 , fez-se a convulsão do pico de diamante através de funções lorentzianas, e dos picos das restantes fases através de funções gaussianas. De seguida, procedeu-se à integração das convulsões, e achou-se a proporção percentual da fase de diamante através da eq. 6. Na Figura 35 estão traçadas as linhas que descrevem a proporção de diamante para as temperaturas de 700, 750 e 800 °C, e para as concentrações de 0.25, 0.5 e 1% CH_4/H_2 nos pontos de pressão considerados.

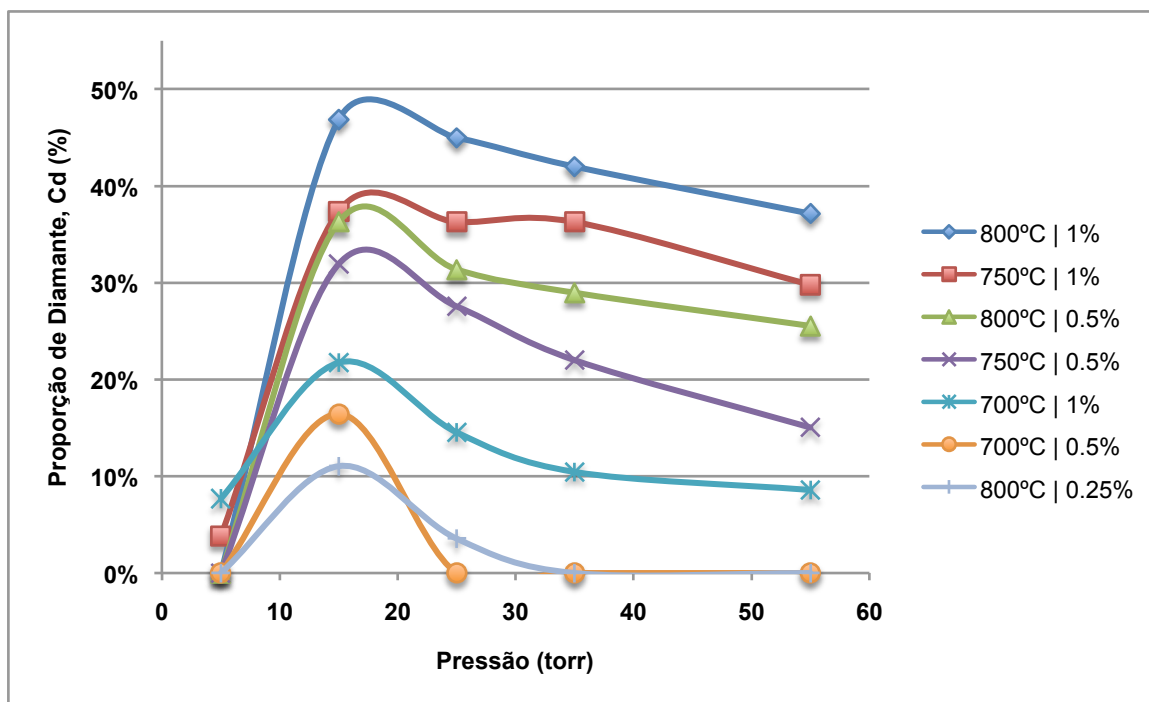


Figura 35 – Proporção de diamante presente nos filmes depositados nas várias condições.

A análise da Figura 35 mostra que a proporção de diamante é máxima à pressão de 15 torr. Já a pior condição de pressão são os 5 torr é a pior das condições de pressões ensaiadas mostrando pouca ou nenhuma fase de diamante nalguns casos.

A evolução da proporção de diamante entre os 15 e os 55 é decrescente. Este efeito está relacionado com o decréscimo da concentração de H^* [38], essencial no aumento da taxa de crescimento e remoção de grafite via “etching”.

O aumento da temperatura faz aumentar a proporção de diamante na amostra, isto deve-se à maior temperatura dos filamentos que resulta no aumento da produção de H^* .

Para a gama de concentrações estudadas o aumento da concentração de CH_4/H_2 , para as mesmas condições de temperatura e pressão, provoca um aumento da proporção de diamante. Isto significa que para as concentrações mais altas de CH_4 usadas, ainda existe concentração de H^* suficiente para a recombinação à superfície. Se tal não se verificasse obteríamos o efeito de nucleação secundária, que como já discutido, se obtém recorrendo a altas concentrações de metano reduzindo a pressão parcial de H^* na amostra [80]-[81].

Para avaliar a cristalinidade do diamante, foi avaliada a largura a meia altura (FWHM). Na Figura 36 estão representadas, por colunas, a FWHM das amostras para as condições de deposição de temperatura e concentração de CH_4/H_2 dispostas ao longo da pressão.

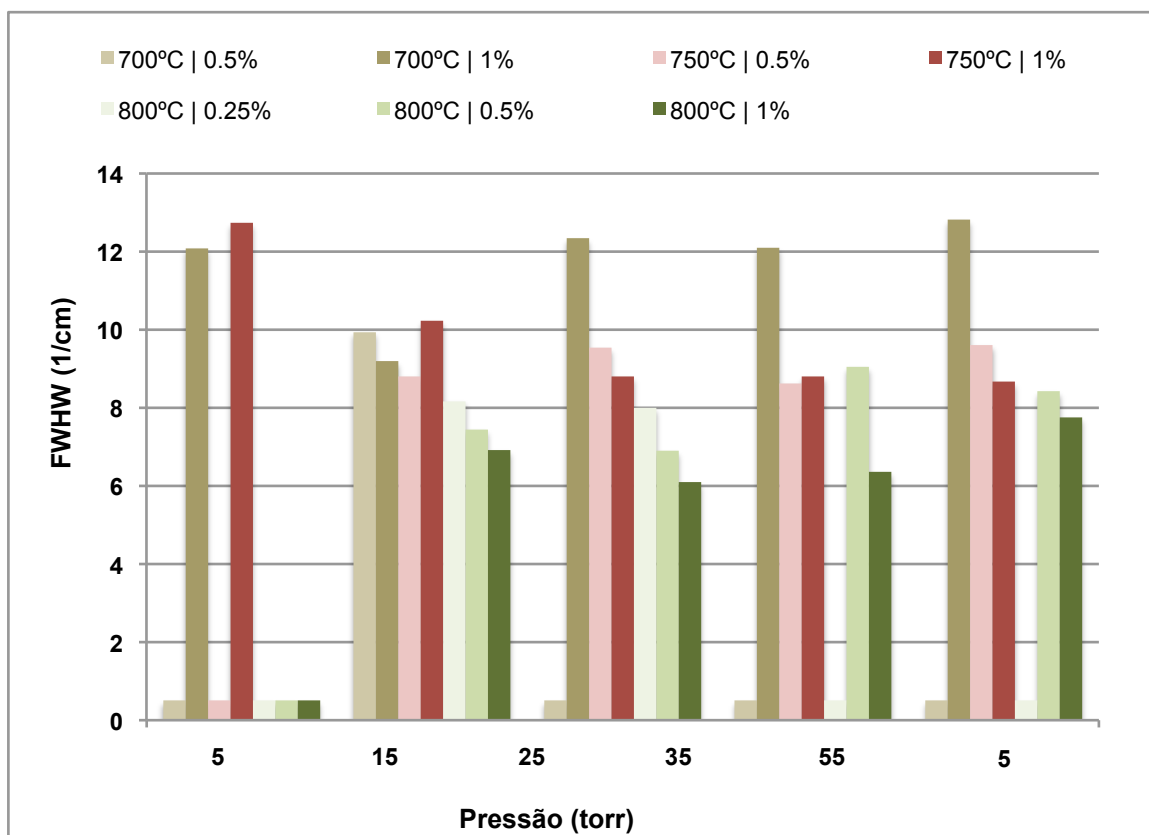


Figura 36 – Largura das bandas a meia altura dos filmes depositados.

Assim como para a proporção de diamante, também a 15 torr, existe boa cristalinidade da fase de diamante. Ainda a 15 torr observa-se, que a cristalinidade é melhor para as temperaturas e concentrações mais altas (800 °C, 1% CH₄/H₂), observando-se um aumento da FWHW em 3 cm⁻¹, para a condição menos favorável (700 °C, 0.5%).

Contudo é à pressão de 25 torr, à temperatura de 800 °C e a 1% CH₄/H₂, que se encontram os melhores cristais de diamante, de entre dos analisados.

Entre 25 e 55 torr existe um aumento pequeno da FWHW, indicando que não existem variações significativas da pureza dos cristais de diamante.

Assim é possível dizer que para os filmes estudados, a proporção e a qualidade do diamante estão intimamente ligados, havendo maior proporção de diamante a 15 torr mas melhor cristalinidade a 25 torr.

Antes, e depois de cada série de 5 amostras foi utilizado um diamante policristalino de referência para a calibração do equipamento. O desvio máximo encontrado foi de 3 cm⁻¹. Uma vez que, não foram feitos testes do estado de tensão dos filmes depositados, este desvio, não afectou as informações recolhidas dos espectros Raman.

3.2.2. Caracterização morfológica das amostras através de microscopia electrónica

As análises da morfologia dos filmes através de SEM foi feita nas amostras mais relevantes. Por exemplo as amostras que mostram apenas a presença de grafite ou pouca cristalinidade de diamante no espectro Raman não são de interesse estudar uma vez que não cumprem os objectivos propostos neste trabalho; filmes com boa qualidade. As fotos de SEM às amostras serão apresentadas para as três temperaturas consideradas, 700, 750 e 800°C.

3.2.2.1. Morfologia de filmes de diamante obtidos a 700°C

A Figura 37 apresenta por ordem crescente de pressão a morfologia do filme de diamante crescido a 700 °C e 1% CH₄/H₂.

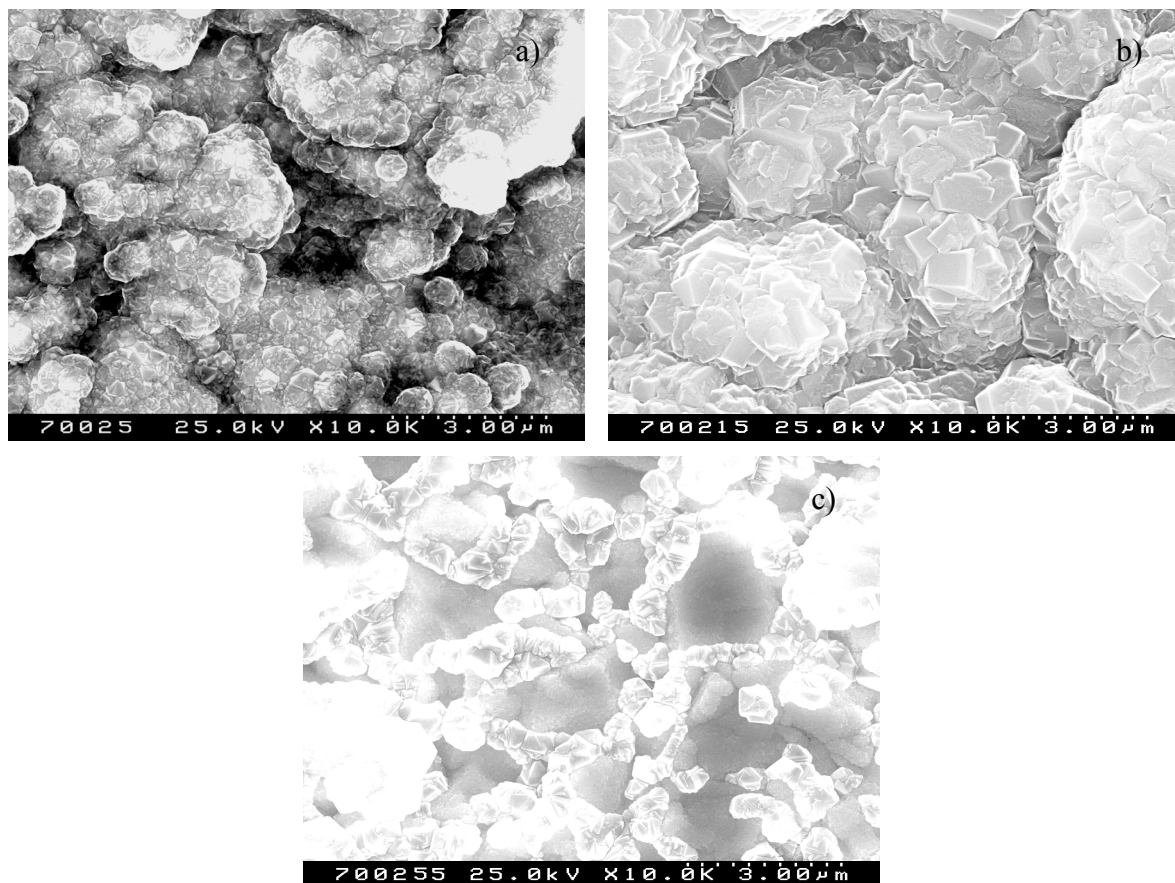


Figura 37 – Imagens SEM para as amostras depositadas a 700 °C, 1%CH₄/H₂ e pressão de a) 5, b) 15 e c) 55 torr.

As imagens demonstram, que apenas para 5 (Figura 37 a)) e 15 torr (Figura 37 b)), o filme se apresenta fechado, cobrindo os grãos de tungstênio. Para a pressão limite superior o filme apenas cresceu nas fronteiras de grão havendo muita fase amorfa a cobrir os grãos de tungstênio.

Na (Figura 37 a)) observa-se nucleação secundária. Este efeito deve-se ao uso de pressões abaixo dos 15 torr, onde, segundo os estudos apresentados (1.9.2) a concentração de H^{*} é baixa.

Para 55 torr (Figura 37 c)) o filme apenas se desenvolve na fronteira de grão, local onde ficam alojadas as sementes do seeding.

3.2.2.2. Imagens de filmes de diamante obtidos a 750°C

Para as condições de deposição consideradas a 750 °C vão ser apresentadas na Figura 38 as imagens SEM da morfologia dos filmes obtidos para as concentrações de 0.5 e 1% CH₄/H₂.

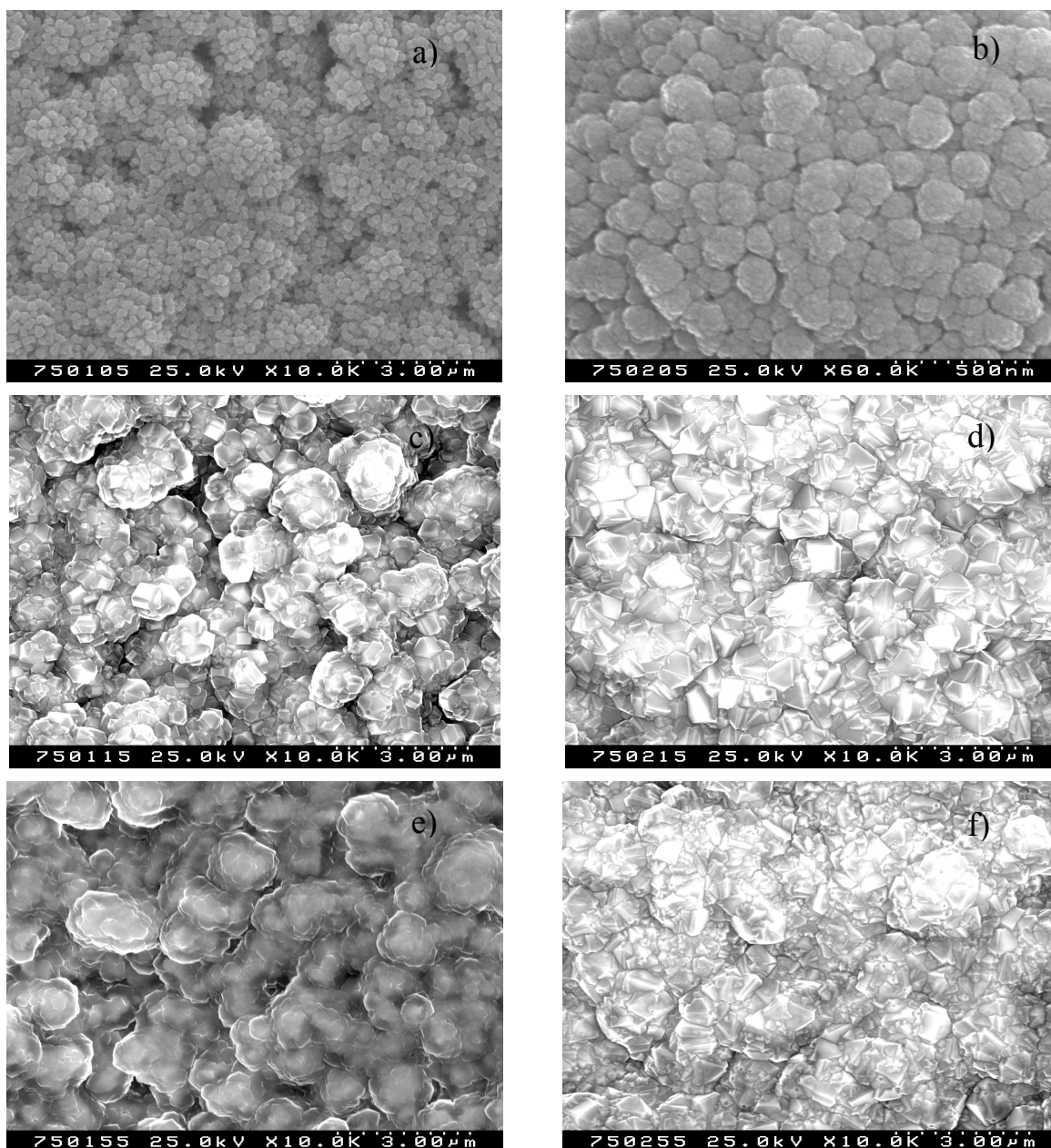


Figura 38 – Imagens SEM das amostras depositadas a 750 °C para a concentração de 0.5% a a) 5, c) 15, e) 55 torr e para a concentração de 1% CH₄/H₂ a b) 5, d) 15, f) 55 torr.

As imagens dos filmes obtidos a 5 torr (Figura 38 a) e b)), apresentam um tamanho de grão bastante reduzido, contudo, observa-se bastante fase amorfa. O espectro Raman do filme da amostra obtida a 0.5% CH₄/H₂ (Figura 30 a)) não revelou o pico que identifica o diamante, todavia, a imagem SEM revela a presença de cristais a cobrir os grãos de WC num efeito designado de couve-flor. O espectro obtido poderá ser resultado da camada de grafite ser muito espessa, e por isso, absorver grande parte do feixe incidente.

A comparação das Figura 38 c) (0.5% CH₄/H₂, 15 torr) e d) (1% CH₄/H₂, 15 torr) faz perceber a importância que a concentração de CH₄/H₂ tem na influência da morfologia do

filme. Para as mesmas condições de temperatura do substrato e pressão (750°C e 15 torr), mas com o dobro da concentração de metano o tamanho de grão é maior, observando-se um filme mais espesso.

A análise das amostras para a concentração de 1% CH₄/H₂ ao longo da pressão mostra que o aumentar da pressão a partir dos 15 torr (Figura 38 b)) até à pressão de 55 torr (Figura 38 f)) resulta na diminuição do tamanho de grão e a promoção da nucleação secundária. Os estudos referidos na revisão bibliográfica demonstram os mesmo resultados. Segundo os mesmos [38],[73], do aumento da pressão a partir dos 15 torr resulta uma diminuição da concentração de H^{*}, ocorrendo novamente, mas em menor quantidade, a promoção da nucleação secundária.

Dependendo da aplicação do filme, os depósitos feitos para a concentração de 1% CH₄/H₂ entre 15 e 55 torr apresentam filmes com boa qualidade, facto reforçado pelos espectros Raman. Para a concentração de 0.5% CH₄/H₂, é possível prever filmes de boa qualidade a 15 e 25 torr, através do aumento do tempo de crescimento de forma a que o depósito vença a rugosidade da amostra.

3.2.2.3. Imagens de filmes de diamante obtidos a 800°C

Na Figura 39, estão apresentadas as imagens SEM da superfície das amostras revestidas para temperaturas de substrato de 800 °C, para uma concentração de 1% CH₄/H₂ nos 5 pontos de pressão considerados.

Nesta série iremos estudar de modo mais completo, o comportamento da morfologia ao longo da pressão.

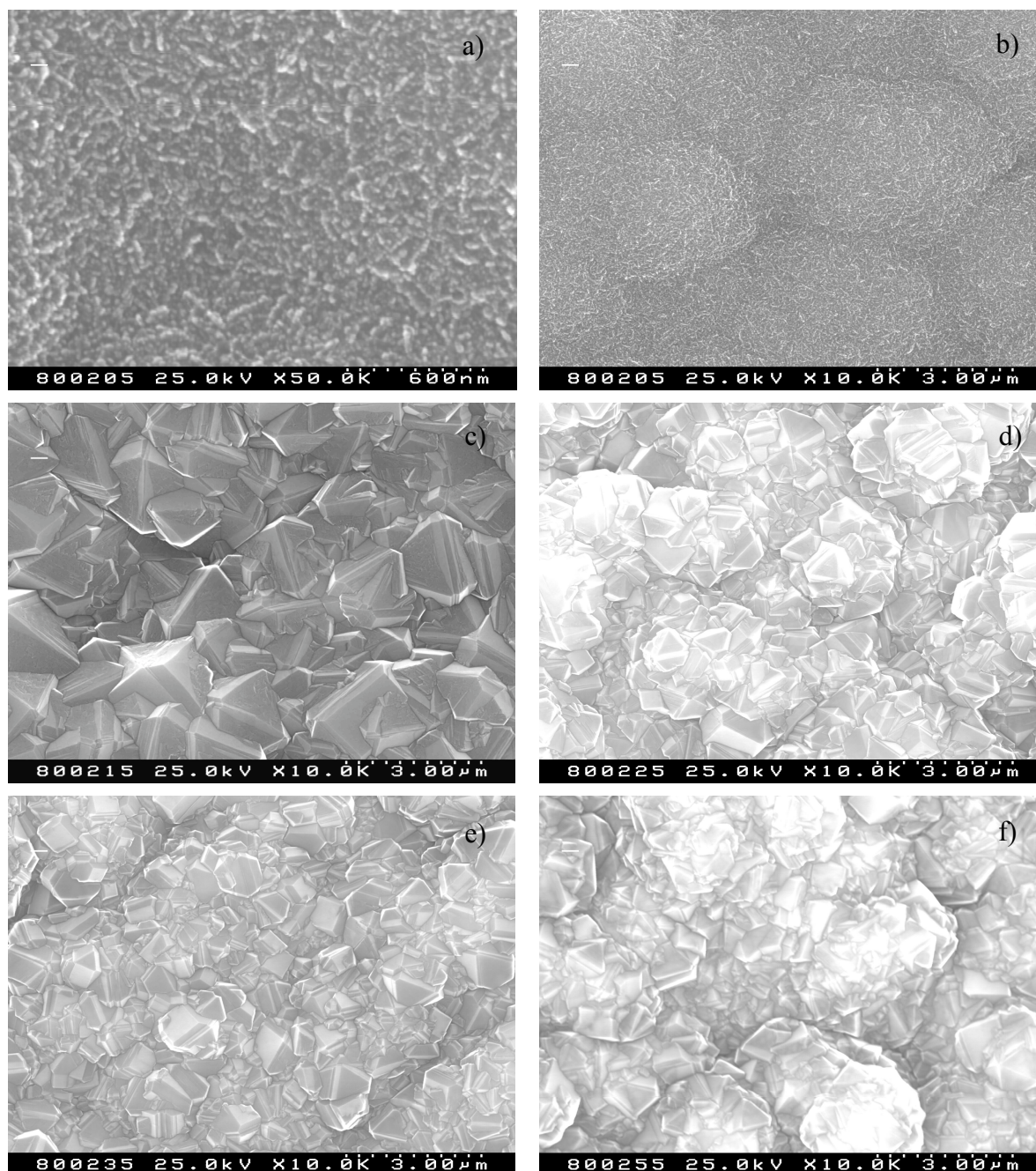


Figura 39 – Imagens SEM das amostras a 800°C para 1% CH₄/H₂ a a) 5, b) 5, c) 15, d) 25, e) 35 e f) 55 torr.

A imagem SEM da superfície depositada a 5 torr (Figura 39 b)) demonstra algo já esperado pela análise das amostras anteriores. O tamanho de grão é pequeno, difícil de identificar na escala referência. Contudo o estudo da Figura 39 a) mostra que os cristais estão abaixo do limite que separa o micro do nanodiamante (100-300 nm).

À semelhança do comportamento observado para as amostras depositadas a 750°C observa-se que o aumento de pressão promove a formação de nucleação secundária que surge de

forma inequívoca a partir dos 35 torr (Figura 39 e)). Este comportamento, é semelhante ao observado por Schwarz *et al.* [38], na transição de 15 para 37.5 torr.

A análise das imagens às pressões de 25 (Figura 39 d)), 35 (Figura 39 e)) e 55 torr (Figura 39 f)), demonstra que nesta região de pressões, o aumento desta, provoca a diminuição do tamanho de grão, observando-se um aumento gradual da nucleação secundária. Contudo, para o caso extremo, 55 torr, o efeito não é tão predominante como à pressão de 5 torr. Para 15 torr, tal como para as séries anteriores, e para condições iguais, não se verifica nucleação secundária, conseguindo-se mesmo identificar os planos de crescimento dos cristais de diamante.

A influência do aumento da temperatura, demonstra-se directamente proporcional ao tamanho de grão verificando-se que para condições iguais de pressão e concentração verificam-se cristais maiores. Este efeito pode ser bem representado através da comparação da Figura 38 d) (750 °C, 1% CH₄/H₂) e da Figura 39 c) (800 °C, 1% CH₄/H₂).

A comparação das amostras obtidas para 1% CH₄/H₂ para 15 torr e para as temperaturas de 700 °C (Figura 37 b)), 750 °C (Figura 38 d)) e 800 °C (Figura 39 c)) revelam várias direcções de crescimento, a 700°C o grão têm uma geometria quadrangular que sugere que a direcção de crescimento mais rápida dá-se na face {111}. Para 750 °C os grãos tem uma geometria mista que indicam crescimento das faces {111} e {110}, e para 800 °C os cristais apresentam uma geometria típica da direcção de crescimento mais rápida na face {100} [48].

3.2.3. Taxas de crescimento

Para estimar as taxas de deposição do reactor HFCVD, foram feitos uma série de ensaios em amostras que depois foram analisadas na sua secção transversal, através de microscopia óptica. A taxa de crescimento, é dada pela espessura de filme obtida por unidade de hora (µm/h).

O estudo das análises Raman e SEM proporcionou-nos a informação, das condições que nos garantem depósitos de diamante com um bom grau de cristalinidade, e boa proporção deste em relação às fases amorfas. Com vista a optimização do reactor o passo seguinte passou por obter a taxa de deposição, nessas condições, e estudar em que medida as variáveis envolvidas pesam na sua variação. Na Tabela 8 estão resumidas as condições de

deposição para as quais foram estudadas as taxas de crescimento nos substratos de metal duro.

Tabela 8 – Variáveis usadas em amostras para o estudo da taxa de crescimento de filmes de diamante.

Pressão [torr]	Temperatura [°C]		Concentração [%CH₄/H₂]	
15	750	800	0.5	1
35	750	800	0.5	1
55	750	800	0.5	1

De modo a diminuir o erro de medida e garantir um filme fechado e que vença a rugosidade da amostra, efectuou-se um ciclo em tudo igual aos ciclos usados nas pastilhas para o estudo do espectro Raman e análise SEM, apenas com uma diferença, invés do tempo de deposição ser 3 horas, estas amostras foram depositados durante 8 h.

Após a deposição em todas as amostras estas foram polidas na secção transversal, com pasta de diamante, e depois levadas ao microscópio óptico para a medição da espessura do filme, numa extensão de 200 μm .

Na Figura 40 está a fotografia de uma das medições efectuadas ao filme de uma amostra depositada a 750 °C, 15 torr e 1% CH₄/H₂. A espessura do filme foi calculada a partir da média das várias medições ao longo do filme.

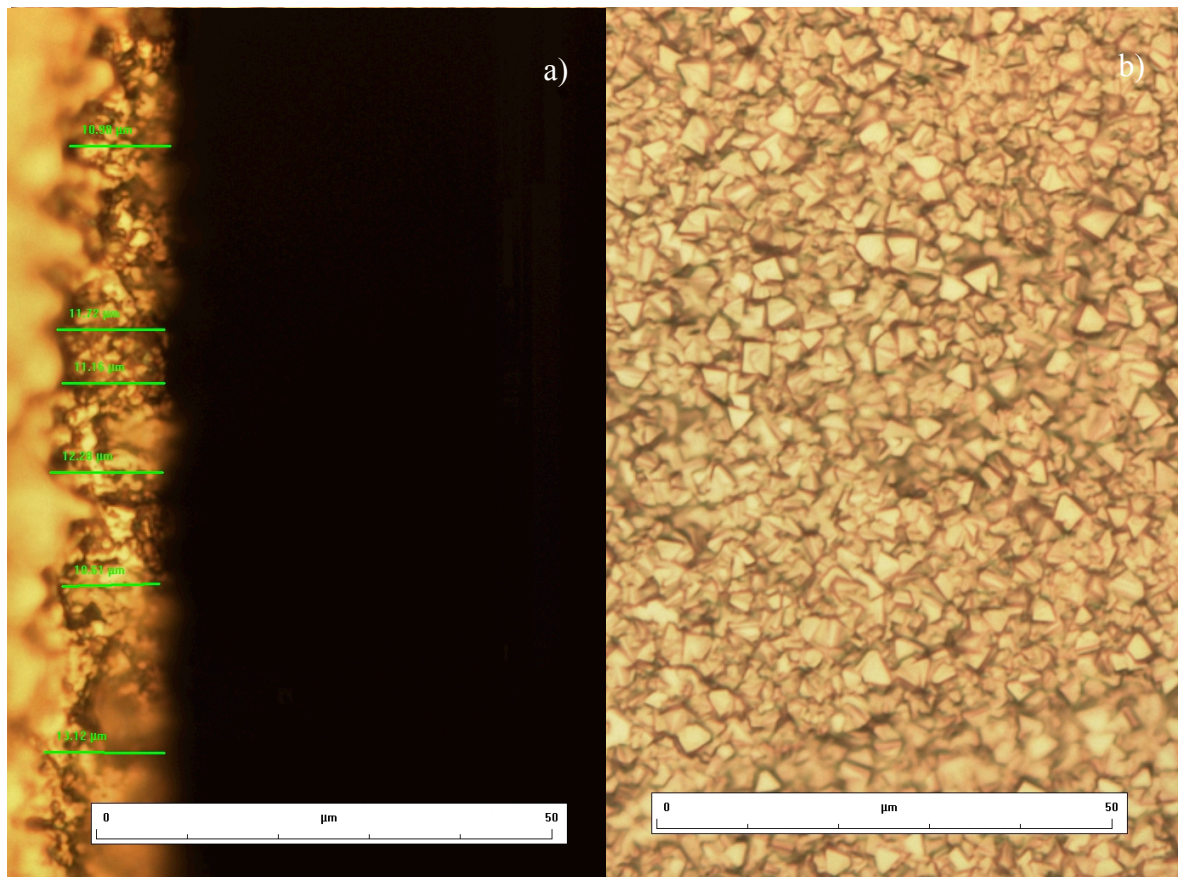


Figura 40 – Imagem da secção transversal a) e do filme b) da amostra depositada a 750 °C, 15 torr e 0.5% CH₄/H₂.

A imagem do filme faz perceber que houve bom crescimento, observando-se uma forma triangular dos cristais. Na imagem da secção transversal observa-se um conjunto de medidas, e a zona da interface do filme-substrato.

A partir da espessura do filme, foi traçado um gráfico que demonstra de forma mais perceptível, a evolução da taxa de crescimento.

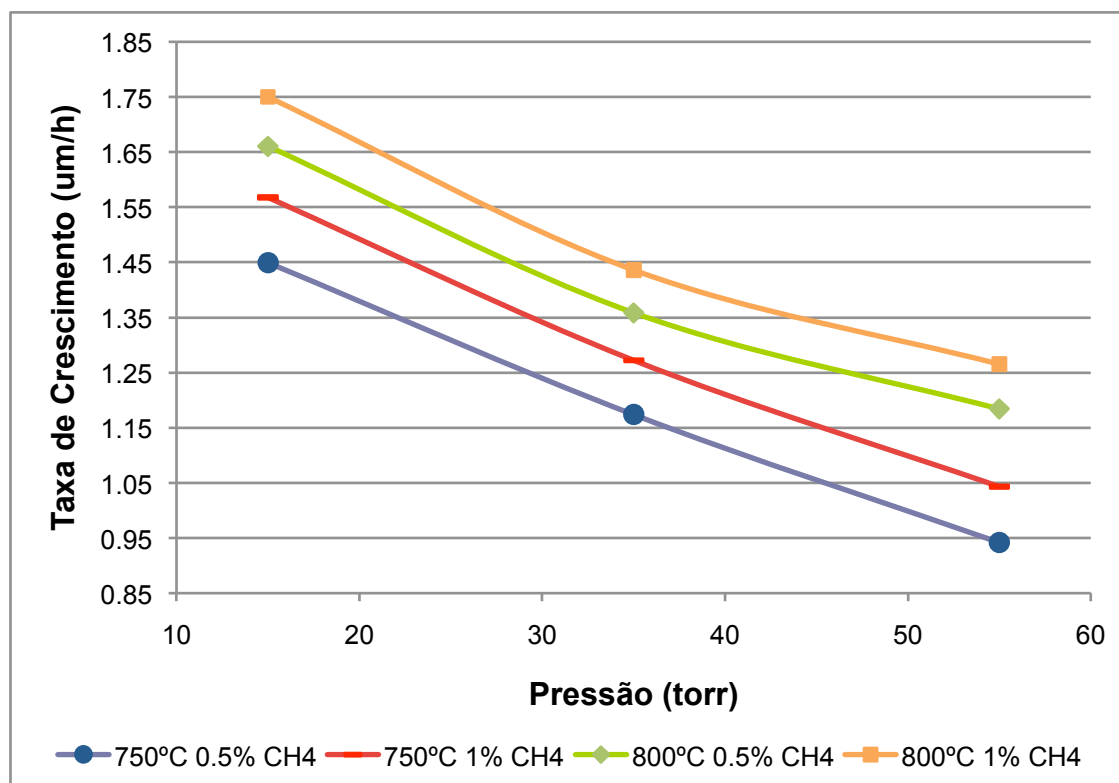


Figura 41 – Gráfico representativo da evolução da taxa de crescimento para as condições estudadas

Verifica-se que o aumento da temperatura e da concentração fazem aumentar a taxa de crescimento. Já a pressão, de 15 a 55 torr, faz diminuir a taxa de crescimento. Ambos os efeitos são motivados pelo decréscimo da concentração de H^* . O aumento da temperatura requerida no substrato, implica o aumento da temperatura do substrato, que conduz a aumento da produção e concentração de H^* na atmosfera. Para a zona de pressões estudadas, o aumento desta faz reduzir a concentração de H^* .

Os resultados obtidos demonstram o potencial do reactor usado, com apenas 6 filamentos foi possível observar uma taxa de crescimento que chega aos 1.75 $\mu\text{m/h}$ nas melhores condições e 0.94 $\mu\text{m/h}$ nas piores. Com o uso de 12 filamentos por array é possível prever que a taxa de deposição ultrapasse os 2 $\mu\text{m/h}$, taxa de deposição máxima encontrada na bibliografia consultada [45]-[47].

Se por um lado em certas aplicações a rugosidade poderá não ser importante, noutras em que o é, será importante usar pressões mais altas uma vez que a nucleação secundária promove a diminuição da rugosidade da superfície. A conjugação dos valores obtidos para a taxa de deposição e a informação visual transmitida pelas análises SEM permitem estimar

o tempo necessário para obter uma espessura de filme pré-determinada para vários tipos de morfologia de grão.

3.2.4. Homogeneidade do Revestimento

A última análise deste trabalho à morfologia, foi dedicado ao da homogeneidade do revestimento numa amostra, através da técnica Raman. Para isso foi utilizada a amostra obtida a 800 °C, 1% CH₄/H₂ a 15 torr com um tempo de crescimento de 8 h. Nesta amostra foram analisados 5 pontos, que estão indicados na Figura 42.

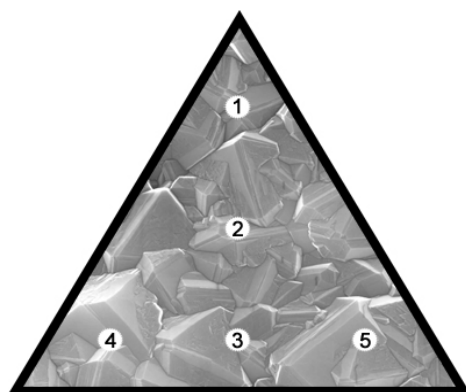


Figura 42 – esquema dos pontos da amostra analisados pela técnica Raman para o estudo da homogeneidade de revestimento

De modo a verificar se existem diferenças significativas ao longo do revestimento foram analisados os espectros Raman para os 5 pontos. Na Figura 43 estão os espectros obtidos.

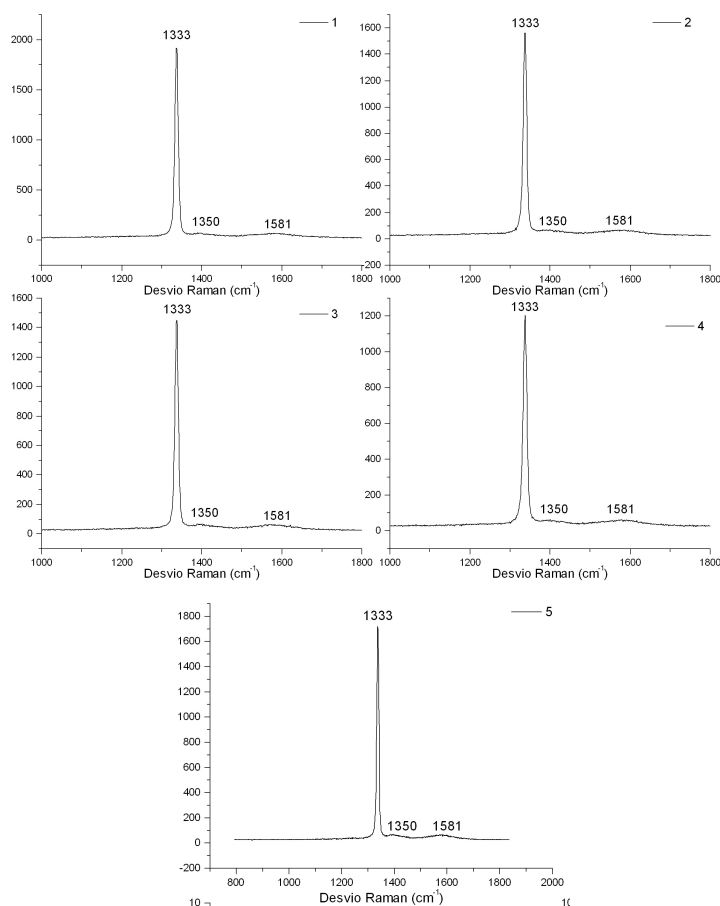


Figura 43 – Espectros Raman para o estudo de homogeneidade nos 5 pontos da amostra considerados

Para todos os pontos verifica-se que existe a presença da fase sp^3 , e que esta se apresenta em boa proporção relativamente às fases amorfas e com boa pureza dos cristais.

De forma a quantificar as diferenças entre os vários pontos traçou-se um gráfico que ilustra o comportamento da largura a meia altura (FWHM), e a proporção de diamante nos pontos considerados. Na Figura 44 pode-se ver a representação gráfica dos valores que definem a pureza dos cristais, e a proporção desses cristais em relação às fases de não diamante.

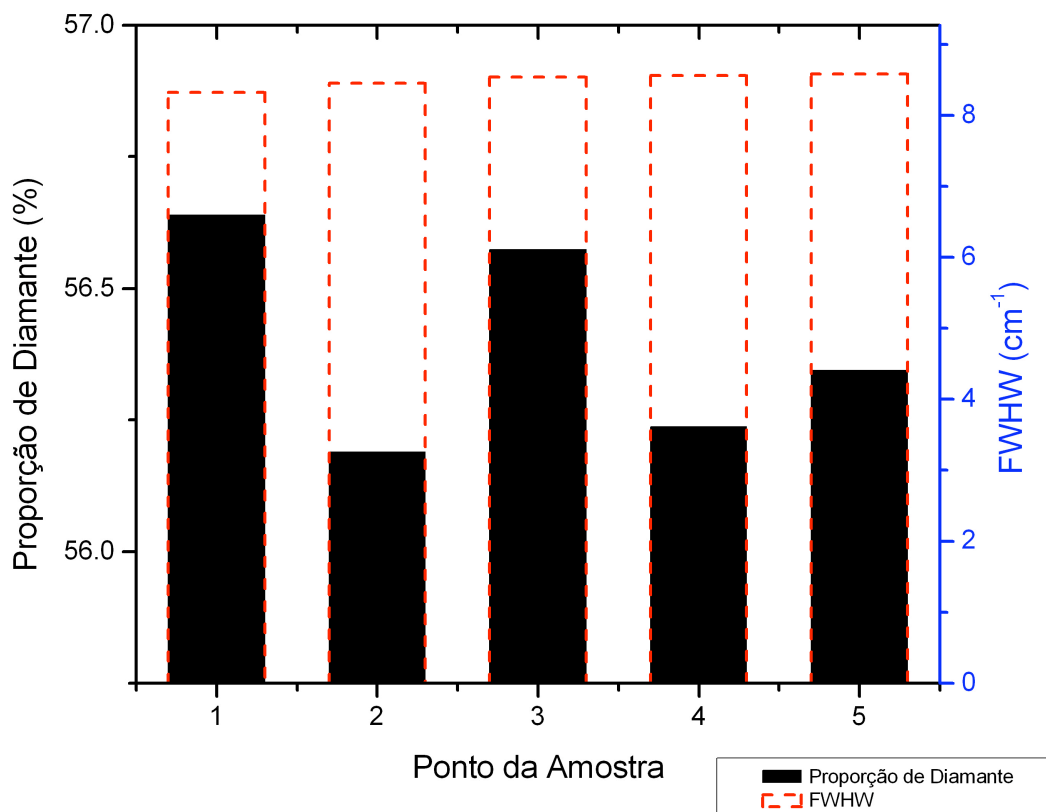


Figura 44 – Ilustração gráfica da pureza (FWHW) dos cristais de diamante e a sua proporção relativa às fases amorfas presentes na amostra

Tanto a pureza dos cristais, quantificada pela FWHW, como a proporção de diamante, revela ser boa e bastante constante nos pontos analisados.

Se usarmos a amostra depositada nas mesmas condições mas apenas durante 3 h, para comparar a proporção de diamante (Figura 35; $C_d=47\%$), e a FWHW (Figura 36; $\text{FWHW}=5.98 \text{ cm}^{-1}$), podemos concluir que o aumento do tempo de deposição aumenta a proporção de diamante ($C_d \approx 56\%$), mas diminui a sua pureza ($\text{FWHW} \approx 8.3 \text{ cm}^{-1}$).

4. Conclusões gerais

O reactor exhibe taxas de crescimento muito promissoras, para um sistema de filamento quente, conseguindo uma taxa de crescimento de 1.8 μm .

No que toca à qualidade do diamante, observam-se bons espectros e morfologias bastante boas para condições de 1% de CH_4/H_2 e para temperaturas acima de 750°C na gama de pressões de 15 a 55 torr.

A pressão de 5 torr pode ser explorada para crescer filmes com pequeno tamanho de grão.

O estudo da homogeneidade revelou que as amostras depositadas nas condições estudadas apresentam boa distribuição das propriedades de proporção e qualidade de diamante, pelo que a aplicação das condições estudadas são aplicáveis a áreas de deposição que no caso do reactor utilizado podem chegar aos 90x90 cm.

Fazendo variar as condições de deposição, é possível controlar parâmetros como a rugosidade, o tamanho de grão e a espessura do filme. Isto é de extrema utilidade não só em filmes de apenas uma camada como multicamada. Os últimos podem ser obtidos por modelação de condições como a pressão, criando ciclos de deposição dinâmicos através do software que permite a programação contínua.

O sistema de controlo e monitorização, revelou-se de grande utilidade na programação dos ciclos de deposição e registo do histórico das variáveis de deposição.

O sistema de compensação da flecha dos filamentos, revelou-se essencial para garantir a distância entre filamentos e o substrato constante. Isso é importante para garantir as condições de deposição pretendidas, e a sua reprodutibilidade.

4.1. Trabalhos Futuros

O presente trabalho permite a expansão do estudo das condições do reactor de uma forma bastante dinâmica. A partir dos resultados obtidos para temperatura, pressão e concentração é possível continuar o estudo em direcções bastante promissoras; o aumento da concentração de metano para todas as temperaturas estudadas, na gama dos 15 aos 55 torr, parece ser o primeiro rumo a tomar em estudos futuros. Para a pressão de 5 torr, podem ser

feitos novos estudos com a introdução de árgon na mistura de modo a melhorar a proporção da fase de diamante na amostra.

Para temperaturas mais baixas, de modo a obter filmes de qualidade, pode-se diminuir a distância entre filamento e substrato.

O estudo da influência do porta substrato rotativo na homogeneidade de grandes áreas de deposição é outra direcção de estudo que deve ser tomada num futuro bastante próximo. Esta é importante afim de rentabilizar o processo através da deposição simultânea de grandes quantidades de peças, assim como a ampliação da área de deposição no projecto de reactores HFCVD futuros.

Referências e Bibliografia

- [1] Angus, J. C., Synthetic Diamond: emerging CVD science and technology; Spear, K.E.; Dismukes, J. P., eds; John Wiley & Sons: New York, 1994, cap.2.
- [2] Celii, F.G.; Butler, J.E.; Annu. Rev. Phys. Chem., 42 (1991) 643.
- [3] DeClements, R.; Hirsche, B.L.; Granger, M. C.; Xu, J.; Swain, G.M.; J. Electrochem. Soc., L150 (1996) 143.
- [4] Ferreira, N. G.; Silva, L.L. G.; Corat, E.J.; Diamond relat. Mater., 11 (2002) 657.
- [5] David S.Dandy, Diamond Thin Films, Chapter 4, (-) 5-7.
- [6] www.dailytech.com/Scientists+Design+1GHz+CMOS+Circuit+Using+Carbon+Nanotubes/article10711.htm, 5/02/08.
- [7] David S.Dandy, Diamond Thin Films, Chapter 4, (-) 3.
- [8] M. Amaral, E. Salgueiredo, F.J. Oliveira, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa, R.F. Silva, Surface & coatings Technology, 200 (2006) 6409-6413.
- [9] <http://invsee.asu.edu/nmodules/Carbonmod/point.html>, 7/02/08.
- [10] <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatID=162> , 7/02/08.
- [11] <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatID=166>, 7/02/08.
- [12] <http://www.periodictable.com/>, 7/02/08.
- [13] S. Praver, K.W. Nugent, Y.Lifshitz, G.D. Lempert, E.Crossman, J.Kullik, L.Avigal e R.Kalish, Diamon. Relat. Mater. 5 (1996) 443.
- [14] M.A. Tamor e W.C. Vassel, J.Aplly.Phys. 76 (1994) 3823.
- [15] Y.Lifshitz, G.D. Lempert, E.Grossman, H.J.Scheibe, S. Voellmar, B.Schultrich, A.Breskin, R. Chechik, E.Shefer, D. Bacon, R. Kalish e A. Hoffman, Diamon. Relat. Mater. 6 (1997) 687.
- [16] Gustavo Pastor Moreno, Electrochemical Aplications of CVD Diamond, 2002, capítulo 2.
- [17] H. Matsubara, T. Sakuma, J. Mater. Scie. 25 (1990) 4472.
- [18] S. Okoli, R. Haubner, B. Lux, Surf. Coatings Technology 47 (1991) 585.
- [19] H. Matsubara, T. Sakuma, J. Mater.Sci. 25 (1990) 4472.
- [20] Y. Baik, K. Y. Eun, Surf. Coat. Technol., 47 (1991) 545.
- [21] R. Haubner, B. Lux, Diamond and Related Materials, 2 (1993) 1277.
- [22] WebElementsTM, the periodic table on the WWW, www.webelements.com, Copyright 1993-2007 Mark Winter [The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK], 14 de Março de 2008.
- [23] Technical Data - Advent Research Materials, www.advent-rm.com.

- [24] Takahiro Tsutsumoto, Improvement of Ta filament for Diamond CVD, Thin Solid Films 317 (1998) 371-375.
- [25] William F. Smith, Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais, 2 (1993) 172-174.
- [26] William F. Smith, Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais, 2 (1993) 163.
- [27] Takahiro Tsutsumoto, Improvement of Ta filament for Diamond CVD, Thin Solid Films 317 (1998) 371.
- [28] D.M. Li, T. Mantyla, R. Hemberg, J. Levoska, Diamond related Matter 5 (1996) 350.
- [29] C.Wolden , K.K. Gleason, Applied Physics 68 (1990) 6393.
- [30] A. A. Morrish, P. E. Pehrsson, Appl. Phys. Lett., 59 (1991) 417.Y. Baik, K. Y. Eun, Surf. Coat. Technol., 47 (1991) 545.
- [31] T. R. Anthony, R. C. De Vries, R. A. Engler, R. H. Ettinger, J. F. Fleischer, US Patent 4953499 (1990).
- [32] C.-H. Wu, M.A. Tamor, T.J. Potter, E.W. Kaiser, Journal of Applied Physics 68 (1990) 4825.
- [33] D. M. Li, T. Mantyla, R. Hernberg, J. Levoska, Electrochem. Soc. Proc. 25 (1997) 341.
- [34] K. Tankala and T. Debroy, J. Appl. Phys., 72 (1992) 712.
- [35] K. Tankala and T. Debroy, Surf. Coating Technology, 62 (1993) 349.
- [36] J.C. Angus, H.A. Will and W.S. Stanko, J. Application Phys., 39 (1968) 2915.
- [37] D. S. Olson, M.A. Kelly, S. Kapoor, S.B. Hagstrom, J. Mater. Res. 9 (1994) 1546.
- [38] S. Schwarz, S. M. Rosiwal, M. Frank, D. Breidt, R. F. Singer, Diamond and Related Materials, 11 (2002) 589.
- [39] J. A. Smith, M. A. Cook, S. R. Langford, S. A. Redman, M. N. R. Ashfold, Thin Solid Films, 368 (2000) 169.
- [40] D. S. Dandy, M.E. Coltrin, J. Mater. Res. 10 (1995) 1993.
- [41] D.G. Goodwin, Journal of Applied Physics 74 (1993) 6888.
- [42] M.A. Cappelli, M.H. Loh, Diamond Related Materials 3 (1994) 417.
- [43] J.E. Butler, R.L. Woodin, Phil. Trans. Royal Soc. 342 (1993) 209.
- [44] Y. A. Mankelevich, A. T. Rakhimov and N. V. Suetin, Diamond Relat. Mater., 5 (1993) 888.
- [45] P.W. May, N.M. Everitt, C.G. Trevor, M.N.R. Ashfold and K.N. Rosser, Appl. Surf. Sci. 68 (1993) 299.
- [46] P.G. Partridge, P.W. May, C.A. Rego and M.N.R. Ashfold, Mater. Scie. Techn. 10 (1994) 505.
- [47] J.H.D. Rebello, D.L. Straub, V.V. Subramanian, E.K. Tan, S.A. Degria, B.L. Preperneau and T.A. Miller, Mater. Manuf. Process 6 (1991) 501.
- [48] C. Wild, P. Koidl, W. Mfuer-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres e R. Locher, Diamond and relat. Matter., 2 (1993) 1277-1294.

- [49] M. Kawarada, K. Kurihara, K. Sasaki, *Diamond rel. Matter.* 2 (1993) 1083.
- [50] S. Koizumi, T. Inuzuka, *Jpn. Appl. Phys.* 32 (1993) 3920.
- [51] R. Bichler, R. Haubner, B. Lux, *High Temp.-High Pressure*, 22 (1990) 99.
- [52] J. Spinnewyn, M. Nesladek, C. Asinari, *Diamond Relat. Matter.*,2 (1993) 361.
- [53] David S.Dandy, *Diamond Thin Films*, Chapter 4, (-) 22.
- [54] Olga Glozman, Alon Hoffman, *Israel J. Chem.*, 38 (1998) 75-84.
- [55] M. Frenklach, R. Kematick, D. Huang, W. Howard, K. E. Spear, A. W. Phelps and R. Koba, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 395.
- [56] M. Frenklach, W. Howard, D. Huang, J. Yuan, K. E. Spear and R. Koba *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 546.
- [57] W. Howard, D. Huang, J. Yuan, M. Frenklach, K. E. Spear, R. Koba and A. W. Phelps, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 1247.
- [58] S. Mitura, *J. Cryst. Growth* 80 (1987) 417.
- [59] David S.Dandy, *Diamond Thin Films*, Chapter 4, (-) 24-25.
- [60] B.V. Spitzyn, *problems of Physics and technology of Wide-Gap Semiconductors*, L.L. Bouilov Ed., Akad. Nauk SSSR Leningrad (1979) 22.
- [61] B.V. Spitzyn, *J. Cryst. Growth*, 52 (1981) 219.
- [62] P.O. Joffreau, R. Haubner, *Int. J. Ref. Hard Materials*, 7 (1988) 186.
- [63] David S.Dandy, *Diamond Thin Films*, Chapter 4, (-) 34-35.
- [64] Y. Hayashi, W. Drawl e R. Messier, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) L193.
- [65] S. Haq, J. A. Savage e D. L. Tunnicliffe, *Applications of Diamond Films and Related Materials*, Elsevier Science Publishers, Amsterdão (1991) 405.
- [66] J. W. Kim, Y. J. Baik, and K. Y. Eun, Tunnicliffe, *Applications of Diamond Films and Related Materials*, Elsevier Science Publishers, Amsterdão (1991) 399.
- [67] G. Cabral, *Development and application of Diamond coatings onto cutting tools to machine EDM electrodes for mould industry*, (2006) 101-107.
- [68] S. Schwarz, S.M. Rosiwal, M. Frank, D. Breidt, R.F. Singer, *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 589-595.
- [69] R. Brunsteiner, R. Haubner, B. Lux, *Diamond Rel. Mater.* 2 (1993) 1263-1270.
- [70] Y.-Z. Wan, D.W. Zhang, Z.-J. Liu, J.T. Wang, *Appl. Phys. A* 67 (1998) 225-231.
- [71] S.T. Lee, Y.W. Lam, Z. Lin, Y. Chan, Q. Chen, *Phys. Rev. B* 55 (23) (1997) 15937-15941.
- [72] David S.Dandy, *Diamond Thin Films*, Chapter 4, (-) 36-38.
- [73] Xingbo Liang, Lei Wang, Hongliang Zhu e Deren Yang, *Surface e Coatings Technology* 202 (2007) 261-267.
- [74] <http://www.df.fct.unl.pt/~odt/tv/page2/page16/page16.html>, tecnologia de vácuo, 23/3/2008.

- [75] D.W. Kweon, J.Y. Lee and D. Kim, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 8239.
- [76] S. J. Harris and A.M. Weiner, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 5026.
- [77] W. Piekarczyk, *Journ. Mater. Sci.* 33 (1998) 3443-3453.
- [78] N. Ali, Q.H. Fan, Y. Kousar, W. Ahmed, J. Grácio, *Vacuum*, 71 (2003) 445-450.
- [79] R. C. Hyer, M. Green, K. K. Mishra e S. C. Sharma, *J. Mater. Sci. Lett.*, 10 (1991) 515.
- [80] Gil Cabral, P. Reis, R. Polini, E. Titus, N. Ali, J.P. Davim, J. Grácio, *Diam. Relat. Mater.*, 15 (2006) 1753-1758.
- [81] G. H. Song, J. H. Yoon, H. S. Kim, *Materials Letters*, 56 (2002) 832-837.
- [82] A. Inspektor, E. Bauer, A. S. Gates, E. J. Oles, *Israel Journal of Chemistry*, 38 (1998) 1-2.
- [83] Karl Schroter, *The Iron Age*, 133 (1934) 27.
- [84] Karl Schroter, US Patent N° 1549615 (application 31 Outubro, 1923; patenteado em 1925).
- [85] P. Schwarzkopf, Deutsche Edelstahlwerke. AG German Patent 720502 (patenteado em 1929).
- [86] K. Bewilogua, M. Keunecke, K. Weigel e E. Wiemann, *Thin Solid Films*, 469-47 (2004) 86.
- [87] “World Directory and Handbook of Hardmetals and hard Materials”, Kenneth J. A. Brookes, *International Carbide Data*, 6 (1996).
- [88] Limin Chen, Walter Lengauer, Klaus Dreyer, *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.*, 18 (2000) 153.
- [89] C. S. Ekmar, German patent 2007427.
- [90] <http://en.wikipedia.org/wiki/Pyrometer>.
- [91] <http://www.metalwebnews.com/howto/optpyro.html>, 4/4/08.
- [92] http://www.wisc-online.com/objects/index_tj.asp?objID=ELE2908, 4/4/08.
- [93] <http://www.simarsrl.com/Pagina%20Strumenti%20XRD.html>, 8/5/08.
- [94] “Elements of modern X-ray Physics”, J. Als-Nielsen and D. McMorrow. John Wiley & Sons Ltd. (2001).
- [95] “High Resolution X-ray Diffractometry and Topography”, Taylor & Francis Ltd. (1998).
- [96] John R. Ferraro, “Introductory Raman Spectroscopy”, Academic Press (1994).
- [97] <http://www.mos.org/sln/SEM/>, 3/2/2008.
- [98] Bernhard Schrader, “Infrared and Raman Spectroscopy”, Academic Press (1994).
- [99] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev.*, B 63 (2001) 121405.
- [100] B. Marcus, L. Fayette, M. Mermoux, L. Abello, G. Lucazeau, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 3463.
- [101] V. Mennella, G. Mónaco, L. Colangeli, E. Bussoletti, *Carbon*, 33 (1995) 115.

- [102] W. Zhu, C.A. Randall, A.R. Badzian e R. Messier, J. Vac. Sci. Technol. A, 7 (1989) 2315.
- [103] R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky e R.E. Shrofer, J. Vac. Sci. Technol. A, 6 (1988) 1783.
- [104] L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, L. Abello e G. Lucazeau, Diamond Relat. Mater., 3 (1994) 438.
- [105] J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch Wild e P. Koidl, Phys. Rev. B, 40 (1989) 1817.
- [106] M. Yoshikawa, G. Katagari, H. Ishida, A Ishitani, M. Ono e K. Mattsumura, App. Phys. Lett., 55 (1989) 2608.
- [107] J. Wagner, C. Wild e P. Koidl, Appl Phys, Rev. B, 40 (1989) 1817.
- [108] C. D. Clark e C.B. Dickerson, J. Phys. D, 4 (1992) 1284.
- [109] S. R. Sails, D. J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage e D. Rodway, (1995).
- [110] Luiz pereira, “Propriedades optoelectrónicas de diamante crescido a partir da fase gasosa” (PhD Thesis), Universidade de Aveiro, 2000.
- [111] F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, T. Chauveau, Diamond Related Materials, 5 (1996) 338.
- [112] S. Schwarz, S. M. Rosiwal, M. Frank, D. Breidt, R.F. Singer, Diamond and Related Materials, 11 (2002) 589.
- [113] R.E. Shroder, R.J. Nemanich, J.T. Glass, Phys. Rev. B41, (1990) 3738.
- [114] José Santos, “Projecto do reactor HFCVD com sistema de controlo integrado” (MsC Thesis), Universidade de Aveiro 2007, 43-45.
- [115] José Santos, “Projecto do reactor HFCVD com sistema de controlo integrado” (MsC Thesis), Universidade de Aveiro 2007, 46.
- [116] José Santos, “Projecto do reactor HFCVD com sistema de controlo integrado” (MsC Thesis), Universidade de Aveiro 2007.
- [117] Saito, Y.; Isozaki, T.; Fukumoto, A.; Chosa, M.; Ito,T.; Bauer, E.; Inspektor, A.; oles, E.J. Diamond relat. Mater. 1993, 2, 1391.
- [118] Inspektor, A; Bauer, C. E.; oles E.J. Diamond-coated WC-Co cutting tools. 1998, 38, 85-91.
- [119] Lux, B.; Haubner, R. int. j. refractory metals and Hard materials 1989, 8, 158.
- [120] Murakawa, M.; Takeuchi, S.; Miyazawa, H; Hirose, Y. Surf coat. Techonol. 1988, 36, 303.
- [121] “Fundamentals of grinding-surface conditions of ground surfaces”, Hans Hegeman .Phd Thesis, University press-Groningen (2000).
- [122] M. G. Peter, R. H. Cummings, European Patent 0519587 A1 (1992).
- [123] G. Cabral, Development and application of Diamond coatings onto cutting tools to machine EDM electrodes for mould industry, (2006) 101-107.
- [124] K. Byrappa, T. Ohachi, *Crystal growth technology*, (2003), 25.